FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

138. BAND

VIERTES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm*, *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 138 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Flaschka, H., A. M. Amin und **A. Holasek**, Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Kalium nach Fällung als Kaliumtetraphenylborat 241

Fehér, F., und **H. J. Berthold,** Beiträge zur Chemie des Schwefels. XIII. Die titrimetrische Bestimmung reiner Alkalipolysulfide 245

Lydersen, D., und **O. Gjems,** Titration von Eisen(III)-salz mit Versenat . 249

Abel, E., Über die Luftbeständigkeit des Oxalat-Ions 257

Freytag, H., Vergleich einiger Nachweise von Mercaptoverbindungen . . . 259

Scheffer, F., und **H. Pajenkamp,** Über die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat. Bemerkungen zu einer gleichlautenden Veröffentlichung von S. Gericke und B. Kurmies. — Erwiderung von S. Gericke und B. Kurmies. 266

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium
der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. H. Lieb).

Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Kalium nach Fällung als Kaliumtetraphenylborat.

Von
H. Flaschka, A. M. Amin und A. Holasek.

(Eingegangen am 30. Januar 1953.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit[1] wurde über die acidimetrische Bestimmung von Kalium nach Fällung als Kaliumtetraphenylborat berichtet. Darin wurde gezeigt, daß Kaliumtetraphenylborat beim Verglühen quantitativ in Kaliummetaborat übergeht, das mit Säure titriert werden kann. Das analoge Ammoniumsalz verflüchtigt sich vollständig. Man hat bei dieser Art der Kaliumbestimmung den Vorteil, etwa vorhandenes Ammonium nicht entfernen zu müssen. Im Gegenteil, man gibt nach der mitgeteilten Arbeitsvorschrift sogar Ammonium-Ionen zu, wenn keine oder zu wenig vorhanden sind, weil der dann entstehende Niederschlag viel besser zu filtrieren ist. Außerdem wird die Gefahr beseitigt, daß bei zu reichlichem Waschen sehr kleiner Kaliummengen Verluste entstehen. Leider ist der Umrechnungsfaktor 1:1 und somit nicht sonderlich günstig.

In der zitierten Arbeit wurde schon auf Versuche verwiesen, die von Wittig u. Raff[2] mitgeteilte Reaktion als Grundlage für eine Titration zu verwenden. Nach den eben erwähnten Autoren reagiert Kaliumtetraphenylborat mit Quecksilber(II)-chlorid gemäß:

$$K(Ph)_4B + 4\,HgCl_2 + 3\,H_2O \rightarrow 4\,(Ph)HgCl + KCl + 3\,HCl + H_3BO_3.$$

Eine Titration der hierbei je Grammatom Kalium entstehenden 3 Mole Salzsäure würde einen weit besseren Faktor ergeben. In der ersten Arbeit mußten wir aber mitteilen, daß Versuche in dieser Richtung bis dahin zu keinen brauchbaren Resultaten geführt haben. In der Zwischenzeit ist es jedoch gelungen, geeignete Bedingungen zu finden, worüber nachstehend berichtet werden soll.

Die Hauptschwierigkeiten waren: 1. Die Reaktion so zu lenken, daß die Umsetzung in angemessener Zeit quantitativ abläuft; 2. die frei gewordene Säure in Gegenwart überschüssiger Quecksilber-Ionen und ausflockender Zersetzungsprodukte exakt zu titrieren.

Quantitative Umsetzung kann erzwungen werden, wenn man die Reaktion in alkalischem Medium ablaufen läßt.

Versuche, durch Zugabe von Natriumchlorid oder Kaliumthiocyanat die Dissoziation der Quecksilberverbindungen zurückzudrängen, um dann die Säure titrieren zu können, erbrachten keinen Erfolg; dies, obwohl in reinen Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid eine zugesetzte Menge Salzsäure in Gegenwart eines der genannten Salze den berechneten Laugenverbrauch ergab. Wurde aber zur Durchführung der Versuche Kaliumjodid genommen, um alles Quecksilber in komplexes Jodid überzuführen, so waren die Ergebnisse einwandfrei. Wir möchten dies darauf zurückführen, daß das bei der Zersetzung gebildete Phenylquecksilberchlorid in die schwerer lösliche Jodidverbindung übergeführt wird, die nun nicht mehr in den Neutralisationsvorgang störend eingreift. Man kann nämlich bei Zusatz des Kaliumjodids eine deutliche Vermehrung der Trübung feststellen. Von vornherein Quecksilberjodid zuzugeben, ist unmöglich, da dieses nicht reagiert.

Nachdem diese Erkenntnisse an reinen Lösungen von Natriumtetraphenylborat in Wasser und Kaliumtetraphenylborat in Aceton gewonnen worden waren, ergab sich folgender einfache Weg. Kalium wird wie üblich gefällt, der Niederschlag mit Aceton vom Filter gelöst und nach Zugabe von etwas Quecksilberchlorid mit einer gemessenen Menge Lauge in der Hitze behandelt. Nach Überführung des überschüssigen Quecksilberchlorides in komplexes Jodid wird der Laugenüberschuß mit Säure zurückgemessen.

Bei Mikrobestimmungen treten bei der Filtration des sehr feinkristallinen Niederschlages starke Verzögerungen auf. Auch hat man mit den schon von Flaschka[3] in der Mitteilung über die gravimetrische Mikrobestimmung erwähnten Schwierigkeiten beim Waschen zu kämpfen.

Dem ersteren Übel konnte jedoch durch die von Rüdorff u. Zannier[4] vorgeschlagene Zugabe von etwas Aluminiumchloridlösung abgeholfen werden. Hierdurch fällt der Niederschlag in groben Flocken, die leicht abzuscheiden sind. Eine Störung tritt durch diesen Zusatz nicht auf. Die Fällung wird bei p_H 4—6 durchgeführt, wobei das Aluminium als Hydroxyd fällt. Sei es nun, daß man den Niederschlag mit Lauge behandelt (Aluminatbildung) oder, wie später beschrieben wird, nach der Zersetzung in alkalischem Medium überschüssige Säure zusetzt (Bildung von Aluminiumchlorid), im Endpunkt von Methylrot liegt alles Aluminium wieder als Hydroxyd vor und fällt so aus der Berechnung.

Das Waschen ist hier etwas einfacher als bei der gravimetrischen Bestimmung. Da ja das Tetraphenylborat-Ion Angriffspunkt der Bestimmung ist, braucht lediglich darauf geachtet zu werden, daß der Überschuß an Fällungsmittel entfernt wird. Auf restloses Entfernen allfällig sonst noch in der Lösung vorhandener Ionen muß nicht Wert gelegt werden. Die ausschließliche Verwendung von reinem Wasser ist nicht anzuraten,

da nur zu leicht Unterwerte erhalten werden. Wäscht man mit Wasser, das an Kaliumtetraphenylborat gesättigt ist, so fällt immer etwas Niederschlag nach, wenn das gesättigte Waschwasser mit dem Überschuß von Fällungsmittel zusammen kommt. Wenn man aber erst mit wenigen Tropfen Wasser für eine entsprechende Verdünnung des restlichen Reagensüberschusses sorgt, kann man unbesorgt mit viel Waschflüssigkeit spülen, deren letzten Reste wieder mit einigen Tropfen reinem Wasser entfernt werden. An Kaliumsalz gesättigtes Wasser hält sich nicht lange, da sich das Tetraphenylborat nach einigen Tagen zersetzt. Um nun die früher beschriebene, umständliche, mit einer langwierigen Filtration verbundene Art der Herstellung von Waschflüssigkeit zu umgehen, wurde eine wesentlich einfachere Methode entwickelt (siehe Versuchsteil).

Unter Berücksichtigung aller erwähnten Faktoren ergibt sich folgende Methodik:

Arbeitsvorschrift.

Die neutrale Probelösung wird mit einigen Tropfen 1%iger Essigsäure versetzt und auf etwa 70—80° C erwärmt. Unter Rühren fällt man mit einer 3%igen wäßrigen Lösung von Natriumtetraphenylborat. An Reagens soll mindestens die 1,5—2fache theoretische Menge genommen werden. Ein Überschuß schadet nicht. Nun gibt man 1—2 Tropfen einer 0,02 n wäßrigen Lösung von Aluminiumchlorid zu und läßt nach nochmaligem Umrühren auf Zimmertemperatur abkühlen. Dann wird mit einem Porzellanfilterstäbchen B_2 filtriert und scharf abgesaugt. 5—6 Tropfen Wasser werden ins Gefäß gebracht und nach Umschwenken wird wieder abgesaugt. Nun wäscht man mit 1—2 ml Waschflüssigkeit und wenn diese abgesaugt ist, mit 2—3 Tropfen Wasser. Der Niederschlag wird mit 2—4 ml Aceton von der Wand des Gefäßes und von der Platte des Filterstäbchens gelöst. Durch das Filterstäbchen bläst man von oben noch 0,5—1 ml Aceton, um es völlig sauber zu erhalten. Nun fügt man je nach Niederschlagsmenge einen oder auch mehrere ml gesättigter Quecksilberchloridlösung zu, gibt eine gemessene Menge 0,01 n Natronlauge und etwas 0,02%ige alkoholische Methylrotlösung hinein und erhitzt zum Sieden. Der Indicator darf nicht nach Rot umschlagen, sonst war zu wenig Lauge anwesend und es muß mehr nachgegeben werden. Nach kurzem Aufkochen wird 20%ige Kaliumjodidlösung zugetropft, bis alles anfänglich ausfallende Quecksilberjodid in Lösung gebracht ist. Dann titriert man mit 0,01 n Salzsäure auf stark Rot, kocht erneut auf, um Kohlendioxyd zu vertreiben, und bringt mit Lauge zum Endpunkt.

Bei sehr kleinen Kaliummengen ($< 100\ \mu g$) empfiehlt es sich, mit den gleichen Mengen Aceton, Quecksilberchlorid und Kaliumjodid einen Blindwert zu ermitteln, der in Rechnung gestellt wird.

Berechnung:

$$(\text{ml } 0{,}01\text{ n NaOH} \times F_{NaOH} - \text{ml } 0{,}01\text{ n HCl} \times F_{HCl}) \times 0{,}13032 = \text{mg K}.$$

(log 0,13032 = 0,1150—1).

Waschflüssigkeit: Man bereitet sich etwas reines Kaliumtetraphenylborat. Von dem getrockneten Niederschlag macht man eine Einwaage und löst sie in so viel Aceton, daß eine Lösung entsteht, die in 1 ml 15.0 mg Kaliumtetraphenylborat enthält. Pipettiert man von dieser Lösung 0,4 ml in 100 ml Wasser ein, so resultiert eine nahezu gesättigte Lösung.

An Kaliumlösungen, deren Gehalt aus Einwaagen von Kaliumsulfat (p. a., geglüht) bekannt war, wurden zahlreiche Bestimmungen durchgeführt. Es sind einige Werte davon in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Kaliumbestimmung. Titration mit 0,01 n Säure und Lauge.*

μg Kalium		Δ μg	μg Kalium		Δ μg
gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
34,0	32,1	— 1,9	340	340	0
	36,5	2,5	357	360	3
	35,1	0,9	400	400	0
51,0	50,2	— 0,8	496	500	4
60,4	60,9	0,5	604	602	— 2
80,8	80,2	— 0,6	800	796	— 4
125	124	— 1	1000	1003	3
208	210	2	3008	3006	— 2
286	284	— 2		3032	24
318	320	2		2990	— 18

Wie man sieht, sind die Werte auch bei sehr kleinen Kaliummengen auf wenige Mikrogramme genau. Selbstverständlich kann die hier mitgeteilte Mikromethode ohne weiteres auch im Halbmikro- oder Makrobereich Verwendung finden. Die Fällungsvorschrift für diese Mengenbereiche ist von Rüdorff u. Zannier[4] genau beschrieben worden. Man verwendet an Reagenzien dann entsprechend mehr und stärkere Maßlösungen.

Herrn Prof. Dr. H. Lieb danken wir für das förderliche Interesse an der Arbeit. Die Fa. Heyl & Co., Hildesheim, die das Reagens unter dem Namen „Kalignost" herstellt, hat auch diesmal wieder unsere Arbeit großzügig unterstützt. Dafür sei auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Man fällt Kalium mittels Tetraphenylborat-Ion. Der Niederschlag wird in Gegenwart eines gemessenen Laugenüberschusses mit Quecksilber(II)-chlorid zur Reaktion gebracht. Hierbei entstehen auf 1 Grammatom Kalium 3 Mole Salzsäure, die bei der Rücktitration des Laugenüberschusses erfaßt werden. Beleganalysen zeigen, daß 30—3000 μg Kalium auf wenige Mikrogramm genau bestimmt werden können. Das Verfahren ist ohne weiteres auch für die Makroanalyse verwendbar.

Literatur.

[1] Flaschka, H., A. Holasek u. A. M. Amin: Diese Z. **138**, 161 (1953). — [2] Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **573**, 195 (1950). — [3] Flaschka, H.: Diese Z. **136**, 99 (1952). — [4] Rüdorff, W., u. H. Zannier: Diese Z. **137**, 1 (1952).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Beiträge zur Chemie des Schwefels. XIII*.

Die titrimetrische Bestimmung reiner Alkalipolysulfide.

Von

F. Fehér und H. J. Berthold.

(Eingegangen am 20. Februar 1953.)

Für die analytische Bestimmung von Polysulfiden sind in der Literatur eine ganze Anzahl von Methoden vorgeschlagen und beschrieben worden. Bei dem bekanntesten Verfahren zur Analyse reiner Polysulfide bestimmt man den Gesamtschwefelgehalt der Probe in der Weise, daß man Sulfid- und Polysulfidschwefel durch Oxydation mit Brom oder Wasserstoffperoxyd in alkalischem oder ammoniakalischem Medium in Sulfat überführt und dessen Menge durch Auswaage als Bariumsulfat ermittelt. Zur Bestimmung des Polysulfidschwefels fällt man ihn in einer anderen Substanzprobe durch Zugabe von überschüssiger Schwefelsäure aus, kocht die Lösung so lange, bis sich der Schwefel zusammengeballt hat und wägt ihn nach dem Filtrieren und Trocknen direkt aus. In dem Filtrat vom Schwefel läßt sich nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes das Alkalimetall als Sulfat bestimmen.

Biltz und Wilke-Dörfurt[1] analysierten ihre Rubidium- und Cäsiumpolysulfide, indem sie die trockenen Präparate im Sauerstoffstrom in einem Porzellantiegel abrösteten und die Röstgase in einer Vorlage mit ammoniakalischem H_2O_2 auffingen. Aus der Menge des im Tiegel gebildeten Sulfats berechneten sie den Alkaligehalt der Probe. Dann lösten sie das Röstprodukt auf, vereinigten die Lösung mit dem Inhalt der Vorlage und bestimmten nun durch Fällung mit Bariumchlorid den Gesamtschwefel.

Eine Reihe von Forschern befaßte sich besonders mit der Bestimmung des Polysulfidschwefels in Lösungen von Erdalkali- oder Alkalipolysulfiden, die nebenbei noch wechselnde Mengen an Thiosulfat enthielten.

Zu erwähnen sind hier besonders die Untersuchungen von Bodnár[2], Wöber[3] und Wintersberger[4]. Während die von Bodnár beschriebene Methode auf einer Kombination zwischen gravimetrischer und titrimetrischer Analyse beruht, benutzten Wöber und Wintersberger nur titrimetrische Verfahren. Wöber führte den Sulfid- und Polysulfidschwefel durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in einer bekannten

* XII. Mitteilung: F. Fehér, W. Laue u. J. Kraemer: Z. Naturforsch. **7b**, 574 (1952).

Menge Alkalilauge in Sulfat über und titrierte die nicht verbrauchte Lauge mit 0,1 n Salzsäure zurück. Der Thiosulfatgehalt der ursprünglichen Lösung wurde gesondert bestimmt und nach dessen Kenntnis der Gehalt an Polysulfidschwefel aus dem Laugenverbrauch berechnet*.

In einer späteren Arbeit teilte Wöber[5] ein Verfahren mit, bei dem er die Reaktion zwischen Polysulfid und neutralem Alkalisulfit zu Thiosulfat und Monosulfid zur titrimetrischen Bestimmung des Polysulfidschwefels ausnutzte.

Den Sulfidschwefel bestimmte Wöber jeweils durch Reaktion mit angesäuerter Jodlösung und Rücktitration des nicht verbrauchten Jods mit Thiosulfatlösung. Ursprünglich vorhandenes Thiosulfat wurde wieder entsprechend in Rechnung gesetzt.

Mehr als zwanzig Jahre später beschrieb Wintersberger eine Methode zur Bestimmung des Polysulfidschwefels, bei der sowohl der Gehalt an Sulfidschwefel, als auch derjenige an Polysulfidschwefel (nach dessen Reduktion mittels Natriumamalgam zum Monosulfid) jodometrisch bestimmt wird.

Bei unseren Untersuchungen über die Alkalipolysulfide wandten wir uns zunächst der Methode nach Wintersberger zu, da diese einfach und schnell auszuführen ist. Es zeigte sich jedoch bald, daß die erzielten Ergebnisse nicht befriedigend mit gravimetrisch durchgeführten Vergleichsanalysen übereinstimmten. Wir entwickelten darum durch geeignete Vereinigung der verschiedenen Bestimmungsmethoden ein Verfahren, das uns gestattete, bei nur einer Einwaage sämtliche Bestandteile eines Alkalipolysulfids wie Polysulfidschwefel, Sulfidschwefel und Alkalimetall in möglichst kurzer Zeit zu bestimmen. Wir machten dabei von der Tatsache Gebrauch, daß unsere Substanzen reine Alkalipolysulfide waren und keine nachweisbaren Mengen Thiosulfat enthielten.

Durchführung der Analysen.

Zur Analyse wurden einige Zehntel Gramm Substanz in ausgekochtem Wasser gelöst und auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt.

Für die Bestimmung des Polysulfidschwefels pipettierten wir einen aliquoten Teil der Lösung in eine abgemessene, überschüssige Menge 0,1 n Natronlauge und fügten anschließend einige ml Wasserstoffperoxyd hinzu. Auf diese Weise wurde der gesamte Schwefel zu Sulfat oxydiert. Die allgemeinen Gleichungen hierfür lauten:

* Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die von J. Bodnár und W. Gervay[6] angegebene Vereinfachung der Bodnárschen gravimetrischen Polysulfidschwefelbestimmung sowie ein von F. Kühl[7] angegebenes „Schnellverfahren zur Gehaltsbestimmung von Schwefel". In beiden Fällen wird elementarer Schwefel in einer bekannten Menge Natronlauge aufgelöst, mit Wasserstoffperoxyd zu Sulfat oxydiert und anschließend aus dem Laugenverbrauch errechnet.

$Na_2S_x + (2x - 2)\,NaOH + (3x + 1)\,H_2O_2 \rightarrow x\,Na_2SO_4 + 4x\,H_2O$

bzw:

$K_2S_x + (2x - 2)\,NaOH + (3x + 1)\,H_2O_2 \rightarrow$

$K_2SO_4 + (x - 1)\,Na_2SO_4 + 4x\,H_2O.$

Nach dem Verkochen des überschüssigen Wasserstoffperoxyds titrierten wir die nicht verbrauchte Natronlauge mit 0,1 n Schwefelsäure zurück und berechneten aus dem Natronlaugeverbrauch den Gehalt des Präparates an Polysulfidschwefel. 1 ml 0,1 n NaOH entspricht dabei 1,603 mg Polysulfidschwefel.

Um den Sulfidschwefel zu ermitteln, ließen wir einen aliquoten Teil der Polysulfidlösung unter dauerndem Umschütteln langsam zu einer bekannten, überschüssigen Menge angesäuerter 0,1 n Jodlösung fließen und titrierten das nicht verbrauchte Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. 1 ml Jodlösung entspricht 1,603 mg Sulfidschwefel.

Zur Ermittlung des Alkaligehaltes fügten wir einen weiteren aliquoten Teil der Lösung zu einer bekannten Menge überschüssiger 0,1 n Schwefelsäure, erhitzten die Lösung so lange zum Sieden, bis sich der Schwefel klar abgesetzt hatte und titrierten nun die nicht verbrauchte Säure mit Natronlauge zurück. Aus der Reaktionsgleichung:

$Na_2S_x + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + (x - 1)\,S + Na_2SO_4$ bzw.

$K_2S_x + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + (x - 1)\,S + K_2SO_4$

läßt sich errechnen, daß 1 ml 0,1 n Säure 2,2997 mg Natrium oder 3,9096 mg Kalium äquivalent sind*.

Analysenbeispiele.

1. Analyse eines Natriumdisulfids.

Die Einwaage betrug 0,9206 g. Sie wurde in einer Stickstoffatmosphäre mit ausgekochtem Wasser auf 250 ml aufgefüllt**.

1. Bestimmung des PS-Gehaltes***.

Vorlage: je 70,00 ml 0,1 n NaOH-Lösung + 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd (säurefrei), Polysulfidlösung: je 50,00 ml.

Nach dem Verkochen des überschüssigen Wasserstoffperoxyds wurde die nichtverbrauchte Menge Lauge mit 0,1 n H_2SO_4-Lösung zurücktitriert.

Laugenverbrauch: a) 61,60 ml, b) 61,54 ml.

PS-Gehalt: $61{,}57 \times 1{,}603 \times 5 = 493{,}5$ mg = 53,65%.

2. Bestimmung des SS-Gehaltes:

Vorlage: je 20,00 ml 0,1 n Jodlösung + 1 ml konzentrierte Salzsäure, Polysulfidlösung: je 20,00 ml.

* Die beschriebene Analysenmethode kann in einfacher Weise durch eine titrimetrische Gesamtschwefelbestimmung erweitert werden. Legt man Wert hierauf, so titriert man bei der Bestimmung des Polysulfidschwefels den Überschuß an NaOH mit 0,1 n Salzsäure zurück und bestimmt dann das Sulfat nach einer der üblichen maßanalytischen Methoden (u. U. nach Zerstörung des Indicators).

** Gelegentlich waren wir genötigt, die Einwaagen wesentlich geringer zu wählen. Wir füllten dann auf 100 ml auf, entnahmen jeweils 10—20 ml Polysulfidlösung und verwendeten bei den Titrationen Mikrobüretten.

*** PS bedeutet Polysulfidschwefel, SS Sulfidschwefel und GS Gesamtschwefel.

Das überschüssige Jod wurde mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Da der ausgefallene Schwefel stets etwas Jod einschloß, setzten wir nach dem Verschwinden der durch die Jodstärkereaktion hervorgerufenen blauen Farbe einige ml reinen Schwefelkohlenstoff zu, verschlossen das Titriergefäß und schüttelten kräftig um. Die hierdurch wieder blau gefärbte Lösung wurde nun durch Zusatz einiger Tropfen Natriumthiosulfatlösung entfärbt und erneut kräftig geschüttelt. Wir wiederholten den Vorgang so lange, bis sich die Lösung beim Umschütteln nicht mehr blau färbte.

Jodverbrauch: a) 8,32 ml, b) 8,32 ml.

SS-Gehalt: 8,32 × 1,603 × 12,5 = 166,7 mg = 18,11%.

3. Bestimmung des Na-Gehaltes:

Vorlage: je 30,00 ml 0,1 n Schwefelsäure; Polysulfidlösung: je 50,00 ml.

Der Schwefelwasserstoff wurde verkocht, und nachdem sich der ausgeschiedene Schwefel klar abgesetzt hatte, wurde die überschüssige Säure mit 0,1 n NaOH-Lösung zurücktitriert.

Säureverbrauch: a) 21,03 ml, b) 20,99 ml.

Na-Gehalt: 21,01 × 2,2997 × 5 = 241,5 mg = 26,23%.

Gegenüberstellung der titrimetrisch und gravimetrisch gefundenen Werte.

	titr. in %	grav. in %
PS	53,7	53,8
SS	18,1	18,2*
Na	26,2	26,4
GS	71,8**	72,0

* Berechnet aus GS minus PS. ** Berechnet aus PS plus SS.

II. Analyse eines Kaliumpentasulfids.

Die Einwaage betrug 0,4545 g und wurde unter den oben erwähnten Vorsichtsmaßnahmen auf 250 ml aufgefüllt.

1. Bestimmung des PS-Gehaltes:

Vorlage: je 50,00 ml 0,1 n NaOH-Lösung + 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd, Polysulfidlösung: je 50,00 ml.

Laugenverbrauch (vgl. I/1): a) 30,22 ml, b) 30,20 ml.

PS-Gehalt: 30,21 × 1,603 × 5 = 242,1 mg = 53,28%.

2. Bestimmung des SS-Gehaltes:

Vorlage: je 15,00 0,1 n Jodlösung + 1 ml konzentrierte Salzsäure, Polysulfidlösung: je 20,00 ml.

Jodverbrauch (vgl. I/2): a) 3,12 ml, b) 3,12 ml.

SS-Gehalt: 3,12 × 1,603 × 12,5 = 62,52 mg = 13,76%.

3. Bestimmung des K-Gehaltes:

Vorlage: je 20,00 ml 0,1 n H_2SO_4-Lösung, Polysulfidlösung: je 50,00 ml.

Säureverbrauch (vgl. I/3): a) 7,70 ml, b) 7,70 ml.

K-Gehalt: 7,70 × 3,9096 × 5 = 15,05 mg = 33,1%.

Gegenüberstellung der titrimetrisch und gravimetrisch gefundenen Werte.

	titr. in %	grav. in %
PS	53,3	53,2
SS	13,8	13,5*
K	33,1	33,3
GS	67,1**	66,7

* Berechnet aus GS minus PS. ** Berechnet aus PS plus SS.

Wie aus dem Vergleich mit den gravimetrisch durchgeführten Analysen hervorgeht, ist die Genauigkeit der Titrationsmethode als durchaus gut zu bezeichnen.

Literatur.

[1] Biltz, W., und E. Wilke-Dörfurt: Z. anorg. Chem. **48**, 302 (1906). — [2] Bodnár, J.: Chemiker-Ztg. **39**, 715 (1915); vgl. diese Z. **55**, 209 (1916). — [3] Wöber, A.: Chemiker-Ztg. **41**, 569 (1917); vgl. diese Z. **58**, 47 (1919). — [4] Wintersberger, K.: Z. anorg. allgem. Chem. **236**, 369 (1938). — [5] Wöber, A.: Angew. Chem. **34**, 73 (1921); vgl. diese Z. **68**, 181 (1926). — [6] Bodnár, J., und W. Gervay: diese Z. **71**, 446 (1927). — [7] Kühl, F.: diese Z. **65**, 185 (1925).

Prof. Dr. F. Fehér, Köln, Zülpicher Straße 47.

Aus dem Institut für Bodenkunde der Landwirtschaftlichen Hochschule, Vollebekk, Norwegen.

Titration von Eisen(III)-salz mit Versenat.

Von

Dagfin Lydersen und Odd Gjems.

(Eingegangen am 2. Februar 1953.)

1. Aufgabestellung.

Die Titration von Eisen(III)-salz mit Versenat (Äthylendiamintetraacetat) unter Anwendung von Kaliumrhodanid als Indicator ist von G. Schwarzenbach u. P. Schnorf[1] vorgeschlagen worden.

Eine solche direkte Titration des dreiwertigen Eisens bietet eine beträchtliche Zeitersparnis gegenüber dem gewohnten Verfahren, bei dem das dreiwertige Eisen zunächst zu zweiwertigem reduziert und erst dann oxydimetrisch titriert wird.

Durch eigene Vorversuche ist gezeigt worden, daß der Farbumschlag von der roten Ferrirhodanidfarbe in die gelbe Farbe des Ferriversenatkomplexes bei kleinen Eisenkonzentrationen schwer erkennbar ist, und daß er auch bei höheren Konzentrationen des Eisens sehr leicht von geringen Mengen Fremdstoffen gestört wird. Wir haben es deshalb vorteilhaft gefunden, die titrierte Lösung vor Erreichen des Äquivalenzpunktes mit einer Schicht eines organischen Lösungsmittels zu versehen, in der der Farbumschlag von rot in farblos viel leichter erkennbar ist. Zu diesem Zwecke haben wir Äther als bequemes Lösungsmittel gewählt.

Es kann von vornherein angenommen werden, daß das Analysenergebnis bei gegebener Temperatur sowohl von der Eisenkonzentration der Lösung als auch von der Indicatorkonzentration, der Wasserstoffionenkonzentration, der Menge des zugesetzten organischen Lösungsmittels und der Anwesenheit fremder Körper abhängen wird.

In folgendem wird eine Arbeitsweise gesucht, bei der eine Störung des Titrationsergebnisses durch diese Abhängigkeiten entweder vermieden oder, wenn dies nicht möglich ist, doch wenigstens erkannt werden kann.

2. Theoretische Grundlage.

In Anwesenheit von Stoffen, die stärker an das Versenat gebunden werden als das Eisen(III)-Ion, gibt die hier behandelte Titration die Summe dieser Stoffe und der Eisen(III)-Ionen an. Entsprechend erhält man bei einer Titration in Anwesenheit eines Komplexbildners, der stärker an Eisen(III)-Ionen gebunden ist als das Versenat, die Differenz zwischen der Menge dieses Komplexbildners und der Eisen(III)-Ionen in der Lösung. In beiden Fällen muß dieses Verfahren entweder durch ein Trennungsverfahren ergänzt oder aufgegeben werden.

Praktisch dürften aber die Fälle weit häufiger sein, bei denen die Anwesenheit schwächer gebundener Stoffe eine kleine Verschiebung des gemessenen Titrationsendpunktes bedingt. Für die Beurteilung der beim Endpunkt einer solchen Titration vorliegenden Verhältnisse können die Reaktionsgleichgewichte:

$$Fe^{3+} + V^{4-} \leftrightharpoons FeV^{-} \qquad (I)$$

$$Fe^{3+} + 3\ SCN^{-} \leftrightharpoons Fe(SCN)_3 \qquad (II)$$

und Gleichgewichte der Form:

$$mM + V^{4-} \leftrightharpoons M_mV \qquad (III)$$

$$Fe^{3+} + aA \leftrightharpoons FeA_a \qquad (IV)$$

herangezogen werden.

V^{4-} ist hier für das Versenat-Ion und FeV^{-} für den Eisen(III)-Versenat-Komplex eingesetzt. In den Gleichgewichten (III) und (IV) sind weiter M ein beliebiger Körper (auch H^{+}), der mit Versenat ein Reaktionsgleichgewicht bildet, m die Anzahl Ionen oder Molekel des Stoffes M, die mit einem Versenat-Ion reagieren, A ein beliebiger Stoff (auch OH^{-}), der mit Eisen(III)-Ionen ein Reaktionsgleichgewicht bildet, und a die Anzahl der Ionen oder Molekel des Stoffes A, die mit einem Eisen(III)-Ion reagieren.

Mit K_s als Massenwirkungskonstante des Gleichgewichtes (II) beträgt nach dem M. W. G. die Konzentration der freien Eisen(III)-Ionen:

$$[Fe^{3+}] = K_s \frac{[Fe(SCN)_3]}{[SCN^{-}]^3} . \qquad (1)$$

In der Nähe des Äquivalenzpunktes darf man aber die Rhodanid-Ionenkonzentration in ausreichender Annäherung gleich der Gesamtkonzentration, C_r, des zugesetzten Kaliumrhodanids einsetzen, und man erhält dann für die Konzentration der freien Eisen(III)-Ionen:

$$[Fe^{3+}] = K_s \frac{[Fe(SCN)_3]}{C_r^3} . \qquad (1a)$$

Mit K_V als Massenwirkungskonstante des Gleichgewichtes I ergibt sich in entsprechender Weise für die freien Versenat-Ionen:

$$[V^{4-}] = K_V \frac{[FeV^-]}{[Fe^{3+}]} \cdot \tag{2}$$

In der Nähe des Äquivalenzpunktes darf aber wieder in guter Annäherung die Konzentration des Eisen(III)-Versenats gleich der Gesamtkonzentration, C, der Eisen(III)-Ionen gesetzt werden, und nach Einsetzen der Gl. (1a) für die Konzentration der freien Eisen(III)-Ionen erhält man nun:

$$[V^{4-}] = \frac{K_1}{K_3} \frac{C \cdot C_r^3}{[Fe(SCN)_3]} \cdot \tag{2a}$$

Mit K_m als Massenwirkungskonstante des Gleichgewichtes (III) erhält man nach Einsatz der Gl. (2a) in der Massenwirkungsgleichung die Konzentration des Versenats, das in der Verbindung M_mV gebunden ist:

$$[M_mV] = \frac{K_1 [M]^m C C_r^3}{K_3 K_m [Fe(SCN)_3]} \cdot \tag{3}$$

Entsprechend erhält man die Konzentration des Komplexes von Eisen(III)-Ionen mit dem beliebigen Körper, A, nach dem Gleichgewicht (IV) unter Einsatz der Gleichung (1a) in der Massenwirkungsgleichung und mit K_a als Massenwirkungskonstante:

$$[FeA_a] = \frac{K [A]^a [Fe(SCN)_3]}{K_1 C_r^3} \cdot \tag{4}$$

Für die Beurteilung der Ergebnisse soll noch der lineare Fehler, F, als Differenz zwischen der Konzentration des zugesetzten Versenates und der Gesamtkonzentration von Eisen(III)-salz, C, definiert werden. Der lineare Fehler ist dann gegeben durch die Gleichung:

$$F = [V^{4-}] + \Sigma[M_mV] - [Fe^{3+}] - \Sigma[FeA_a] - [Fe(SCN)_3] \tag{5}$$

in der $\Sigma[M_mV]$ die Summe der Konzentrationen aller Reaktionsprodukte mit Versenat und $\Sigma[FeA_a]$ die Summe der Konzentrationen aller Reaktionsprodukte mit Eisen(III)-Ionen angeben, die nach den Gleichgewichten (III) und (IV) gebildet sind. Durch Einsetzen der Gl. (1a), (2a), (3) und (4) in der Gl. (5) wird:

$$F = \frac{K_1 C C_r^3}{K_3 [Fe(SCN)_3]} \left(1 - \frac{[M]^m}{K_m}\right) - \frac{K [Fe(SCN)_3]}{C_r^3} \left(1 + \frac{[A]^a}{K_a}\right) - [Fe(SCN)_3]. \tag{6}$$

Die Eisen(III)-rhodanidkonzentration am Titrationsendpunkt wird vorteilhaft als diejenige Konzentration gewählt, bei der die rote Farbe gerade unsichtbar wird. Sie darf somit als konstant angesehen werden.

Mit Hilfe des Verteilungssatzes läßt es sich zeigen, daß die abgeleiteten Gleichungen auch dann ihre Gültigkeit behalten, wenn zur titrierten Lösung noch eine Schicht organischen Lösungsmittels hinzugesetzt wird.

Es müssen dann nur die angewandten Massenwirkungskonstanten durch Funktionen ersetzt werden, die noch vom Verhältnis der Volumina dieser Schichten und von den Verteilungskoeffizienten der Reaktionsteilnehmer abhängen.

Die in Gl. (6) gezeigte Abhängigkeit der Titrationsergebnisse kann in manchen Fällen sogar zu gröberen Analysenfehlern führen, und es erscheint deshalb sinnvoll, einen Weg zu finden, bei dem sich die richtige Indicatorkonzentration an Hand der zu titrierenden Lösung selbst ermitteln läßt.

Durch zweimaliges Differenzieren der Gl. (6) nach dem Logarithmus der Indicatorkonzentration findet man in bekannter Weise, daß die Abhängigkeit des linearen Fehlers (und damit auch des Versenatzusatzes) vom Logarithmus dieser Konzentration ein Minimum aufweist, wenn $F = [Fe(SCN)_3]$. Da die Konzentration des Eisenrhodanids am Titrationsendpunkt sehr klein gewählt worden ist, kann dieser Fehler neben der Konzentration des titrierten Eisen(III)-salzes vernachlässigt werden. Es kann somit der Wendepunkt der Versenatverbrauch-log-Indicatorkonzentrationskurve für die Festlegung der im einzelnen Falle richtigen Indicatorkonzentration und auch für die Bestimmung vom Sollwert des Versenatverbrauches dienen.

Die Trägheit des Indicatorumschlages am Titrationsendpunkt kann passend durch die Größe $-dF/d\ln [Fe(SCN)_3]$ beim Umschlagspunkte ausgedrückt werden. Derivation des für die Größe aus der Gl. (6) gewonnenen Ausdruckes nach dem Logarithmus der Indicatorkonzentration zeigt, daß die Trägheit des Umschlages ein Minimum aufweist, wenn $F = 0$ ist. Eine zunehmende Trägheit des Umschlages bei steigender Indicatorkonzentration gibt deshalb dem geübten Analytiker einen Hinweis dafür, daß die Indicatorkonzentration schon von Anfang an zu hoch gewählt wurde.

Die hier abgeleitete Theorie setzt voraus, daß sich die Reaktionsteilnehmer in der titrierten Lösung im Gleichgewicht befinden. Dies braucht aber nicht immer der Fall zu sein, und die Analyse kann leicht falsch werden, wenn sich Reaktionen abspielen, die längere Zeit benötigen. Wo die Konzentration des Eisen(III)-salzes nicht zu klein gewählt ist, macht sich eine solche Störung dadurch bemerkbar, daß die Einstellung der endlichen Farbe des Indicators nach dem einzelnen Versenatzusatz längere Zeit benötigt. Bei etwas Übung kann man außerdem in diesem Falle leicht feststellen, daß die „Trägheit" des Farbumschlages am Wendepunkt der Versenatverbrauch-log-Konzentrationskurve kein Minimum aufweist, so daß an diesem Punkte die letzte Rosafärbung erst bei ungewöhnlich großem Versenatverbrauch verschwindet.

Es soll hier noch auf die Proportionalität der Größe $[Fe(SCN)_3]$ mit dem Extinktionskoeffizienten hingewiesen werden. Bei einer photo-

metrischen Titration sollte die Veränderung vom Logarithmus des Extinktionskoeffizienten mit dem Versenatzusatz somit am Äquivalenzpunkte der Titration ein Maximum aufweisen. Wenn auf diesen Punkt titriert wird, sollte der Äquivalenzpunkt einer Titration auch bei einer beliebigen Indicatorkonzentration möglich sein. Bei der vorliegenden Arbeit mußte indessen darauf verzichtet werden, diese Technik zu prüfen.

3. Anordnung und Durchführung der Experimente.

Die Stammlösung des Versenats wurde hergestellt durch Auflösung von 8 g Dinatriumversenat (Hach Chem. Company, Iowa) in 1 Liter Wasser.

Die Stammlösung von Eisen(III)-salz wurde hergestellt durch Auflösen von 3,214 g Eisenammoniumalaun (p. a. von E. Merck) mit wenig Schwefelsäure in 1 Liter 0,2 m Essigsäure.

Verdünntere Lösungen wurden hergestellt, indem beide Lösungen der Reihe nach mit der gleichen Pipette abpipettiert und im gleichen Meßkolben verdünnt wurden. Auch hier wurden die Eisen(III)-lösungen in 0,2 m Essigsäure aufgenommen.

Zur Titration wurden jeweils 15 ml einer Eisen(III)-lösung abpipettiert und mit 5 ml der erwünschten Zusätze oder dest. Wasser versehen. Dann wurde die kleinste zu prüfende Menge Kaliumrhodanidlösung zugegeben und aus einer 10 ml-Bürette fast bis zum Umschlagspunkte titriert. Nach Zusatz von 10 ml Äther wurde weitertitriert, indem die Lösung nach jedem Versenatzusatz zwecks Einstellung des Gleichgewichtes kräftig geschuttelt wurde. Nach Entfärbung der Ätherschicht wurde die Titration bei steigenden Indicatorkonzentrationen weitergeführt. Die Indicatorkonzentrationen wurden entweder in logarithmischen oder linearen Abständen gewählt. Bei Wahl der logarithmischen Reihe kann der Titrationsendpunkt direkt aus der Zahlenreihe geschätzt werden, während man bei Wahl der linearen Konzentrationsabstände am besten den Versenatverbrauch als Funktion der Indicatorkonzentrationen auf halblogarithmisches Papier einträgt, um den Wendepunkt dieser Kurve festzulegen.

Sollte die Titration in Anwesenheit eines neuen, noch nicht geprüften Stoffes durchgeführt werden, wurde beim ersten Indicatorzusatz zunächst nur bis zu sehr schwacher Rosafärbe der Ätherschicht titriert und die Lösung dann im Laufe 1 Std mehrmals geschüttelt. Verschwindet die Rosafärbung bei dieser Prüfung, liegt eine langsame Reaktion vor. (Diese Probe hat bei den geprüften Lösungen keinen Ausschlag gegeben.)

Nach beendeter Titration wurde das Titrationsgefäß mit einem Stopfen versehen, wieder weggestellt und mehrmals kräftig geschüttelt. Falls die Rosafärbung der Ätherschicht bei dieser Probe mit der Zeit wiederkehrt, liegt eine langsame Reaktion vor. Bei langsamen Reaktionen ist das Titrationsergebnis zu verwerfen.

4. Ergebnisse und Diskussion.

Da es für unsere Zwecke von besonderer Bedeutung erschien, sind hauptsächlich die Störungen studiert worden, die durch Anwesenheit von Aluminium-Ionen in der titrierten Lösung bedingt werden können.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß die Eisen(III)-rhodanidfärbung bei p_H größer als 3 durch Hydrolyse der Eisen(III)-Ionen gestört wurde. Gleichzeitig wird die Dissoziation der Versensäure bei p_H-Werten

kleiner als 2 so stark zurückgedrängt, daß die Bindung des Eisen(III)-Versenatkomplexes für den vorliegenden Zweck zu schwach wird. Es wird die Titration deshalb im p_H-Intervall zwischen 2 und 3 durchgeführt.

Bei hohen Eisen(III)-konzentrationen der titrierten Lösung ([Fe^{+++}] $\leq$ 0,005 m) können dann auch ohne Ätherzusatz befriedigende Ergebnisse erzielt werden, wenn die Lösung keine für das Erkennen des Titrationsumschlages störende Eigenfärbung aufweist. Ein Aluminiumzusatz, der dem 10fachen der Eisen(III)-Ionenkonzentration entsprach, hatte keinen feststellbaren Einfluß auf das erzielte Titrationsergebnis. Der Umschlagspunkt ließ sich aber dabei nicht so scharf erkennen, daß ein näheres Studium der Abhängigkeit des Versenatverbrauches als Funktion von der Indicatorkonzentration ohne photometrische Farbmessungen lohnend schien. Es wurde deshalb in Anbetracht des auch für praktische Analysenzwecke kaum lohnenden Mehraufwandes von Arbeitszeit zunächst auf ein weiteres Studium auf dieser Grundlage verzichtet.

Titrationsergebnisse bei Titrationen in verhältnismäßig indifferenter Lösung sind in Tab. 1, Nr. 1—5, wiedergegeben. Langsame Reaktionen wurden bei diesen Titrationen nicht beobachtet.

Tabelle 1. *Verbrauch von Versenatlösung in Millilitern bei der Titration von Eisenammoniumsulfat in 0,2 m Essigsäure als Funktion der Kaliumrhodanidkonzentration.* Sollwert der Ergebnisse: (7,84 $\pm$ 0,01) ml.

Nr.	[Fe^{+++}]	[KSCN]						p_H***	Ergebnis ml Versenatlösg.
		0,019	0,040	0,086	0,19	0,40	0,86		
1	0,005		7,84	7,86	7,88	7,94	8,2	2,4	7,86
2	0,005	7,78	7,84	7,86	7,92	8,02	8,17		7,85
3*	0,005	7,76	7,82	7,88	7,94	8,17	8,45	2,2	7,85
4	0,0005	7,6	7,73	7,76	7,81	7,82	7,93	2,8	7,81
5*	0,0005	7,66	7,75	7,80	7,84	7,90	8,35	2,6	7,82
6**	0,005	7,74	7,86	7,90	7,96	8,10	8,5	2,2	7,88

* 0,015 m Salzsäure zugesetzt.
** 0,005 m $KAl(SO_4)_2$-Lösung und 0,015 m Salzsäure zugesetzt.
*** gemessen nach beendeter Titration.

Tab. 1, Nr. 6, zeigt die Titration einer 0,005 m Eisen(III)-salzlösung in Anwesenheit der gleichen Menge Aluminiumalaun. Auch hier wurde keine langsame Reaktion beobachtet.

Bei Anwesenheit der 10fachen Menge Aluminium-Ionen wurde die Titration in sonst verhältnismäßig indifferenter Lösung ernsthaft gestört. Die Störung machte sich dadurch erkennbar, daß die Ätherschicht nach völliger Entfärbung mit der Zeit wieder rötlich wurde.

Nach dieser Beobachtung scheint sich das Versenat sehr rasch mit den Eisen(III)-Ionen zu verbinden, um dann zum Erzielen des endlichen Gleichgewichtes erst allmählich von den Aluminium-Ionen aufgenommen zu werden. Es wurde nun Citrat als starker Komplexbildner für Eisen-(III)-Ionen herangezogen, um die Aktivität dieser Ionen in der Lösung zu hemmen.

Tab. 2, Nr. 1 und 2, zeigt Titrationen von Eisen(III)-Ionen bei Anwesenheit von Citrat-Ionen in einer sonst verhältnismäßig indifferenten

Tabelle 2.

Verbrauch von Versenatlösung in Millilitern bei der Titration von Eisenammoniumalaun in 0,5 m Ammoniumcitratpuffer (p_H 2,2) und Aluminiumsulfat als Funktion der Kaliumrhodanidkonzentration. Sollwert der Ergebnisse: (7,84 ± 0,01) ml.

Nr.	$[Fe^{+++}]$	[KSCN] 0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	$[Al^{+++}]$	Ergebnis ml Versenatlösg.
1	0,005	7,73	7,84	7,87	7,88	7,92	7,98	8,1	0	7,87
2	0,0005	7,1	7,48	7,78	7,84	7,87	7,92	8,1	0	7,85
3	0,005	7,52	7,80	7,94	7,97	8,06	8,28		0,05	7,95
4	0,0005	7,43	7,66	7,90	7,90	8,02	8,3		0,007	7,90

Lösung. Langsame Reaktionen konnten bei diesen Titrationen nicht beobachtet werden. Entsprechend der Gleichung (6) ist aber vor dem wahren Äquivalenzpunkte der Titration eine gesteigerte Abhängigkeit des Reagensverbrauches vom Logarithmus der Indicatorkonzentration ersichtlich $\left(\Sigma \frac{[A]^a}{K_a}$ ist groß$\right)$.

In Tab. 2, Nr. 3 und 4, werden Titrationen von Eisen(III)-Ionen in Anwesenheit von Aluminium-Ionen und Citrat-Ionen gezeigt. Entsprechend der Gleichung (6) ist die Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Indicatorkonzentration auch nach Überschreiten des wahren

Tabelle 3.

Verbrauch von Versenatlösung in Millilitern bei der Titration einer 0,005 m Eisenammoniumalaunlösung in 0,5 m Ammoniumcitratpuffer (p_H 2,2) und 0,05 m Zinksulfatlösung. Sollwert des Ergebnisses: (7,84 ± 0,01) ml Versenatlösung.

	[KSCN] 0,051	0,056	0,063	0,071	0,079	0,089	Ergebnis ml Versenatlösung
Verbrauch ml Versenatlösung	7,52	7,69	7,76	7,83	7,89	8,48	7,85

Äquivalenzpunktes der Titration stark gestiegen $\left(\text{auch } \Sigma \frac{[M]^m}{K_m}$ ist groß$\right)$. Eine langsame Reaktion wurde nicht beobachtet, und die Abweichung

des gefundenen Äquivalenzpunktes vom Sollwert übersteigt nicht die Analysengenauigkeit der gewählten Technik.

Zink-Ionen stören die hier behandelte Titration in der gleichen Weise wie Aluminium-Ionen. Wie aus Tab. 3 (S. 255) hervorgeht, ist aber eine Eisen(III)-salztitration auch bei Anwesenheit von Zinksalz dann durchführbar, wenn noch etwas Citratlösung zur Vorlage hinzugegeben wird. Die Abhängigkeit des Versenatverbrauches von der Indicatorkonzentration war aber bei dieser Titration so groß, daß sie nur bei verhältnismäßig kleinen Intervallen der Indicatorkonzentration erfolgreich durchgeführt werden konnte. Eine langsame Reaktion wurde nicht beobachtet.

5. Zusammenfassung.

Die Abhängigkeit der Ergebnisse einer Titration von Eisen(III)-salz mit Versenat (Äthylendiamintetraacetat) von der Konzentration des als Indicator zugesetzten Rhodanids wird besprochen. Die Abhängigkeit des Reagensverbrauches vom Logarithmus der Indicatorkonzentration weist ein Minimum auf, bei dem der Versenatverbrauch um einen Betrag zu klein ist, der den Eisen(III)-Ionen des Indicatorkomplexes äquivalent ist.

Da die Konzentration dieses Komplexes mit Vorteil sehr klein gewählt werden kann (Farbe gerade unsichtbar), kann dieses Minimum der Versenatverbrauch-log-Indicatorkonzentrationskurve zur Bestimmung der für die Titration einer vorgegebenen Eisen(III)-lösung geeigneten Indicatorkonzentration dienen. Dies gilt auch, wenn der gefärbte Komplex durch Ausschütteln in einer Schicht eines organischen Lösungsmittels besser sichtbar gemacht wird.

Das Verfahren versagt dann, wenn sich das endliche Gleichgewicht in der Lösung erst langsam einstellt. Dieser Übelstand ist aber bei einer unbekannten Lösung durch einen langsamen oder unstabilen Indicatorumschlag erkennbar: die Titration in der vorliegenden Lösung ist dann zu verwerfen.

Es werden Titrationsbeispiele gezeigt. Als Beispiele solcher Stoffe, die eine langsame Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes verursachen, werden Aluminium-Ionen und Zink-Ionen angeführt. Eisen(III)-salz läßt sich aber auch in Anwesenheit dieser Ionen nach dem vorgeschlagenen Verfahren titrieren, wenn Citrat zur Vorlage hinzugesetzt wird.

Literatur.

[1] Schwarzenbach, G., und P. Schnorf: Schweizerisches Patent No. 245126, 1. August 1947.

Dagfin Lydersen, Inst. for Jordbunnslaere, Norges Landbrukshogskole, Vollebekk (Norwegen).

Über die Luftbeständigkeit des Oxalat-Ions.

Von

E. Abel.

(Eingegangen am 23. Februar 1953.)

Die Tatsache gelegentlicher Luftunbeständigkeit von Lösungen, die Oxalat-Ion enthalten, ist durchaus bekannt, so daß an dieser Stelle Einzelheiten wohl nicht näher erörtert zu werden brauchen. Eine Reihe von Publikationen[1] hat seit vielen Jahren dieser Frage gegolten. Es mag aber wohl nicht unangebracht sein, darauf hinzuweisen, daß, da die Ursache fallweiser Unbeständigkeit von Oxalsäurelösungen nunmehr bekannt zu sein scheint, auch die Vorschrift an Hand ist, solche Unbeständigkeit möglichst hintanzuhalten. Diese Vorschrift lautet:

Lösungen von Oxalat-Ion sind auch von nur spurenweisem Zugriff oxydierender Fremdstoffe fernzuhalten.

In chemischer Ausdrucksweise: In Oxalsäure- und Oxalatlösungen ist jegliche Gelegenheit zur Bildung des Radikals $(COO)_2^-$ im Wege der Elektron-Übertragung

$$(COO)_2^{2-} \rightarrow (COO)_2^- + e$$

fernzuhalten*.

Es ist die nun wohl erbrachte Aufklärung[2] der Natur der sogenannten „aktiven Oxalsäure", die den Weg gezeigt hat, auf welchem Sauerstoff (Luft) den in Rede stehenden Lösungen „gefährlich" zu werden vermag. Es ist *nicht* eine der „Oxalatformen" $(COO)_2^{2-}$, $(COO)_2H^-$, $(COO)_2H_2$, die durch O_2 angreifbar ist, vielmehr scheint jede dieser drei Molgattungen gegen Sauerstoff vollkommen und dauernd beständig zu sein. Es ist das *halb-oxydierte* Oxalat-Ion, das Radikal Oxalato-Ion[3] $(COO)_2^-$, das dem O_2-Molekül Angriffsmöglichkeit gewährt, und zwar im Sinne der Reduktion des letzteren zu Sauerstoffmolekül-Ion O_2^-:

$$(COO)_2^- + O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + O_2^-.$$

Nun kann wohl $(COO)_2^-$ als Radikal stets nur in spurenweiser Konzentration zugegen sein, und das gleiche gilt für O_2. Daß es trotzdem über eine solche Spur $(COO)_2^-$ zu erheblichem Ausmaß an Störungen im Titer von Oxalsäure- (Oxalat-) Lösungen kommen kann, ist dadurch bedingt, daß das O_2^--Ion, *hat es sich einmal gebildet*, in Reaktion mit Oxalat-Ion:

$$(COO)_2^{2-} + O_2^- \rightarrow (COO)_2^- + \begin{cases} 2\,O^- \rightarrow 2\,OH; \; OH + (COO)_2^{2-} \rightarrow (COO)_2^- + OH^- \\ O_2^{2-} \; (+\,2\,H^+ \rightleftharpoons H_2O_2) \end{cases}$$

* Diese Formulierung deckt auch den Hinweis auf möglichste Fernhaltung von Licht.

die Quelle seiner Bildung, einwertiges Oxalato-Ion, zu regenerieren und auf diesem Wege angriffsfähiges Sauerstoffmolekül-Ion O_2^- kettenmäßig zu schaffen vermag. *Das Radikal* $(COO)_2^-$ *ist Katalysator*[1] der — gelegentlich von Wasserstoffperoxydbildung begleiteten — gehaltvermindernden Oxydation:

$$2\,(COO)_2^{2-} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Fernhaltung dieser Oxydation setzt demnach voraus *Fernhaltung des* $(COO)_2$ *-Ions*, und diese Fernhaltung hinwiederum ist gleichbedeutend mit Fernhaltung jeglicher Spur oxydierender Substanzen* (Verunreinigungen), um durch solche Fürsorge der Möglichkeit allfälliger spurenweiser Aufoxydation von $(COO)_2^{2-}$ zu (COO_2^-) zu begegnen. Dahin abzielende Vorkehrungen bieten weitgehenden und im allgemeinen hinreichenden Schutz gegen Luftunbeständigkeit von Titerlösungen, die Oxalat-Ion enthalten.

Welch minimale Spuren von Fremdstoffen schädigend zu wirken vermögen, ergibt sich z. B. aus wiederholten Hinweisen von F. Oberhauser u. Mitarb.[5], jener Forscher, die den Bestand eigenartiger Oxydationserscheinungen in Oxalsäurelösungen erstmalig beobachtet haben: Nach völligem Abklingen der Reaktion zwischen Oxalsäure und (ein klein wenig) Permanganat, derart, daß in scharfer Weise Reste eines oxydierenden Agens nicht irgendwie nachgewiesen werden konnten, trat Oxydation der Oxalsäure durch Sauerstoff ein. Ganz offenbar war eine nicht mehr nachweisbare Spur einer höheren Manganstufe zurückgeblieben, die in nicht mehr nachzuweisender Umsetzung mit Oxalsäure spurenweise das Radikal $(COO)_2^-$ schaffte, hinreichend, um Sauerstoffangriff an Oxalsäure gewissermaßen zu „zünden“**.

Literatur.

[1] Betreffend Literatur siehe z. B. E. Abel: „Über den Mechanismus der Oxalsäure-Permanganat-Reaktion und die sogenannte ‚aktive Oxalsäure‘“, Mh. Chem. (Wien) **83**, 695 (1952). — [2] Weiss, J.: Discuss. Faraday Soc. **2**, 188 (1947); Abel, E.[1]. — [3] Abel, E., u. H. Schmid: Naturwissenschaften **23**. 501 (1935). — [4] Siehe Abel, E.: „Zur biologischen Oxydation von Oxalsäure“, (im Erscheinen). — [5] Oberhauser, F., u. W. Hensinger: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 521 (1928). — Oberhauser, F., u. J. Schormüller: Liebigs Ann. Chem. **470**, 111 (1929). — [6] Viswanadham, C. R., u. G. Gopalo Rao, Current Sci. **12**, 327 (1943).

Prof. Dr. E. Abel, 63, Hamilton Terrace, London N. W. 8.

* Auf Schutz gegen aus Glaswandungen stammende Verunreinigungen (bevorzugt Manganverbindungen) sei besonders geachtet.

** In diesem Zusammenhang ist auch eine Beobachtung von Interesse[6], wonach Eisen(II)-salz in Gegenwart von Oxalsäure mit Dichromat infolge Mehrverbrauch an letzterem nicht titriert werden könne, obwohl Oxalsäure an sich mit Dichromat praktisch nicht reagiere; ich möchte nicht daran zweifeln, daß es auch in diesem Falle Oxalato-Ion ist, das, gebildet in Reaktion zwischen $(COO)_2^{2-}$ und Fe^{3+}, die Voraussetzung schafft für die Angreifbarkeit seitens des Dichromats, eines sonst gegenüber Oxalsäure überaus trägen Oxydationsmittels.

Aus dem Forschungslaboratorium der Wella AG., Darmstadt, und der Ondal GmbH., Hünfeld/Hessen.

Vergleich einiger Nachweise von Mercaptoverbindungen.

Von

HANS FREYTAG.

(Eingegangen am 8. Januar 1953.)

Trotz der überragenden Bedeutung der Mercaptoverbindungen für die Proteinchemie und der Notwendigkeit aus ihrem Nachweis und ihrer Bestimmung oft sehr entscheidende Schlüsse zu ziehen, erscheint deren Analytik nicht ausreichend genug beachtet. Vor allem mangelt es auch an systematischer Bearbeitung dieses Gebietes. Die Auffindung neuer, analytisch brauchbarer Umsetzungen ist sehr schwierig; etwas erleichtert wird dieses Vorhaben bei manchen Substanzen durch die Anwesenheit weiterer charakteristischer, reaktionsfähiger Gruppen im Molekül *neben* der HS-Gruppe. Im allgemeinen wird es sich aber stets um Reaktionen handeln, an denen nur die HS-Gruppe unmittelbar beteiligt ist. Je mehr Nachweisreaktionen verschiedener Empfindlichkeitsbreite bekannt sind, desto sicherer kann man durch ihre entsprechend *serienweise* Anwendung einzelne Mercaptoverbindungen einkreisen. Die Wahrscheinlichkeit, sie zu identifizieren, nimmt mit der Anzahl der Nachweisreaktionen zu. Eine Voraussetzung hierfür ist zunächst ihr Vergleich, der Gegenstand dieser Mitteilung ist. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

Im vorliegenden Bericht beschränken wir uns aus Gründen der Einfachheit auf Thioglykolsäure, das Na-Salz der Mercaptobutansulfonsäure und Cystein als Hydrochlorid. Einige bisher noch nicht analytisch verwertete Reaktionen wurden ebenfalls geprüft.

Versuchsteil.

Mit wenigen Ausnahmen wurden sämtliche Nachweise, sowohl im Reagensglas (mit 1 ml), als auch auf der Tüpfelplatte (mit 0,02 ml) und auf *Schleicher & Schüll*-Papier Nr. 598 g, das mit dem Hauptreagens imprägniert worden war und mit 0,02 ml Prüflösung getüpfelt wurde, durchgeführt.

Für die Imprägnierung wurden stets möglichst gleich große Papierstreifen geschnitten und mit der gleichen Menge Reagenslösung getränkt. Ein 4×10 cm Streifen benötigte z. B. etwa 1,65 g Tränkflüssigkeit. Sie wurden mit Glasstab und Pinzette entnommen, abtropfen gelassen, am Rande der Schale abgestreift und mit sauberen Holzklammern am staubfreien Ort zum Trocknen bei Raumtemperatur aufgehängt. Die Anwendung eines Föhns erwies sich oft als ungünstig, da zu leicht capillare Konzentrationsverschiebungen im Papier möglich sind, die lokale, unkontrollierbare Empfindlichkeitsunterschiede verursachen. Die Übertragung der Tropfen erfolgte mit selbstgezogenen Capillarröhrchen, von denen das durchschnittliche Tropfgewicht mit destilliertem Wasser bestimmt wurde. Das Mittel aus

50 Tropfen ergab eine Tropfengewicht von 0,02 g, die ohne merklichen Fehler 0,02 ml gleich gesetzt werden dürfen.

Die zur Herstellung der Lösungen verwendete Thioglykolsäure war dreimal im Vakuum destilliert. Das Na-Salz der Mercaptobutansulfonsäure (ein Muster der Fa. Henkel & Cie., Düsseldorf) wurde zweimal aus 80 Vol%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Das Cysteinhydrochlorid stammte von der Fa. Chemische Produktion, Bayreuth. Die Gehalte der Stammlösungen wurden in üblicher Weise jodometrisch bestimmt. Die Konzentrationen wurden entsprechend dem Jodverbrauch der Stammlösungen eingestellt. Dies bedeutet, besonders im Falle der Mercaptobutansulfonsäure, stets Anwesenheit des entsprechenden Disulfids (hier etwa 14% der eingesetzten Menge). Zur Bereitung der Stammlösungen und Verdünnungen diente ausgekochtes, im Quarzgerät destilliertes Wasser. Es war notwendig, die Lösungen nur frisch anzuwenden, da die Mercaptoverbindungen in hohen Verdünnungen rasch oxydieren.

Aufbewahrung unter Stickstoff oder Kohlendioxyd konserviert, ist aber verhältnismäßig umständlich.

Zu jedem Nachweis ist grundsätzlich parallel eine Blindprobe auszuführen.

1. Andreasch-*Reaktionen*. Nach R. Andreasch[1] geben kleine Mengen von Eisensalzen mit freier Thioglykolsäure, also in saurem Medium, eine rasch vorübergehende Indigoblaufärbung, mit alkalischen Thioglykolatlösungen eine violettstichige Purpurfärbung, die bei Verdünnung rosa-violettstichig erscheint. Zu unseren Versuchen diente frisch bereitete 0,01 m $FeCl_3$-Lösung als Reagens. Es ergab sich, daß die Blaufärbung mit *freier Thioglykolsäure* auf Filterpapier nur bei sehr hohen Thioglykolsäurekonzentrationen zu beobachten ist. In dieser Form ist die Reaktion also zum Nachweis ungeeignet. In Lösungen dagegen ist die Blaufärbung deutlich und leicht zu erkennen.

Im *alkalischen* Bereich kann die Reaktion durch Tüpfeln der Prüflösung auf mit 0,01 m $FeCl_3$-Lösung getränktem Filterpapierstreifen und Bedampfen mit Ammoniak ausgeführt werden. Auf der Prüfplatte oder im Reagensglas versetzt man die Prüflösung mit 1 Tropfen $FeCl_3$- und 1 Tropfen 18—19%iger Ammoniaklösung. Rotviolett- bis bläulichstichige Rosafärbung[2, 3, 4, 5] zeigt positive Reaktion an[6].

Im Gegensatz zu Charlot[7], der den Bereich der Rotviolettfärbung für p_H 7—10 angibt, wurde durch potentiometrische Titration (in Gegenwart einer Spur $FeCl_3$) festgestellt (Pehavi-Gerät von Hartmann & Braun, Frankfurt/M., geeichte Glaselektrode), daß die erste sichtbare Rotfärbung mit NaOH oder Ammoniak bereits bei p_H 5,4 auftritt, bei p_H 6,2 recht beträchtlich ist, weiter zunimmt und bei etwa p_H 10,5 schnell verschwindet, wobei Eisen(III)-hydroxyd ausfällt. Tompsett[8] erwähnt im Zusammenhang mit seiner spektrophotometrischen Fe-Bestimmungsmethode mittels Thioglykolat einen p_H-Optimalwert von 10,1. Koenig u. Johnson[9] fanden für ihre Verfahren ein Optimum zwischen p_H 9,2 und 9,5.

2. *Reaktion mit Natrium-nitroprussiat*[10]. Vom Reagens wurde eine Lösung von 1 g in 100 ml Wasser verwendet und eine ebensolche mit NaCl gesättigt. Ferner wurde die Flemingsche Modifikation[11] (Sättigung der Probelösung mit NaCl) überprüft.

Das Reagenspapier wurde durch Tränken mit den Reagenslösungen hergestellt und dabei vermieden, daß Gelbfärbung auftrat. Nach dem Aufsetzen von 1 Tropfen Prüflösung wurde mit Ammoniak bedampft. Der Nachweis ist durch Rotviolettfärbung erbracht. Zum Nachweis in der Flüssigkeit wurde 1 ml oder 1 Tropfen mit je 1 Tropfen Reagens und 1 Tropfen 18—19%iger Ammoniaklösung versetzt. Die Flemingsche Modifikation eignet sich *nur* zum Nachweis in Lösungen. Sie werden vor Zusatz 1 Tropfens Reagens- und Ammoniaklösung mit so viel NaCl (p. a.) versetzt, daß ein Bodenkörper bleibt.

3. Reaktion nach GROTE[12]. Das Reagens wurde genau nach der vom Autor angegebenen Vorschrift[13] hergestellt. In Abweichung von der GROTEschen Prüfungsvorschrift wurden nicht der Prüflösung selbst, sondern dem Reagens 2% überschüssiges Natriumhydrogencarbonat zugesetzt. Statt 0,5 ml Reagenslösung wurde jeweils (je nach Ausführungsform I, II, III) nur 1 Tropfen, 1 ml oder 1 Tropfen Prüflösung zugefügt. Das mit dem Reagens imprägnierte Filtrierpapier wurde mit 1 Tropfen Prüflösung angetüpfelt. Purpurfärbung zeigt die Mercaptoverbindung an. Der in Lösung durchgeführte Nachweis führte zu grünlichgelber Färbung bei Thioglykolsäure und Cystein. Das Natriumsalz der Mercaptobutansulfonsäure liefert bei einer Verdünnung von 1:200 eine rote, bei 1:5000 eine grüne Färbung.

4. Nitrosylreaktion[14]. Als Reagens wurde eine 2 m $NaNO_2$-Lösung benutzt. Das mit 1 Tropfen Prüflösung angetüpfelte Reagenspapier wurde mit konz. Salzsäure bedampft. In Lösungen wurde neben 1 Tropfen der Nitritlösung noch 1 Tropfen Eisessig zugefügt. Violettrosafärbung zeigt die Mercaptoverbindung an.

5. Reaktion mit Kakothelin. Ihre Verwendung zum Nachweis gewisser reduzierender organischer Verbindungen, wie Cystein und Glutathion, geht auf ROSENTHALER[15] zurück. Nachdem Kakothelin nur in saurer Lösung reduziert wird und die charakteristische Violettfärbung zeigt, wurde Filterpapier [mit einer Lösung imprägniert, die in 100 ml Wasser 0,2 g Kakothelin (Merck, p. a.) und 1,0 g $NaHSO_4 \cdot H_2O$ gelöst enthielt] benutzt, bzw. je 1 Tropfen dieser 1 ml oder 0,02 ml Prüflösung zugesetzt. Während unter diesen Bedingungen Na-mercaptobutansulfonat überhaupt keine Reaktion liefert, Cystein(hydrochlorid) in Lösung nur eine schwache, gibt Thioglykolsäure, auch als Thioglykolat in schwach alkalischer (ammoniakalischer) Lösung, sofort die Violettfärbung bei höheren, bei geringeren Konzentrationen erst nach längerer Zeit (bis zu 2 min).

6. Reaktion nach F. FEIGL[16]. Es wurde die vorgeschriebene Natriumazid-Jodlösung benutzt und die Reaktion nur auf der Tüpfelplatte ausgeführt.

7. Reaktion mit Molybdat. S. CAMOZZO[17] empfahl zur colorimetrischen Bestimmung von Ascorbinsäure ein Reagens, hergestellt aus 5,9 g kristallisiertem Ammoniummolybdat, in wenig Wasser gelöst, und mit 12,5 ml 0,1 n Natronlauge sowie 0,95 g Trinatriumphosphat versetzt und auf 250 ml aufgefüllt. Es lag nahe, seine Brauchbarkeit zum Nachweis von Mercaptoverbindungen zu versuchen, da SWANK u. MELLON[18] die Gelbfärbung von ammoniakalischer Molybdatlösung erwähnen und RICHTER[19] von spezifischer Reaktion des Molybdats mit Thioglykolsäure spricht.

Das mit obiger Reagenslösung imprägnierte Filterpapier zeigt nach dem Antupfeln mit 1 Tropfen Prüflösung bei Anwesenheit von Thioglykolsäure einen gelben Fleck, in Lösungen (1 und 0,02 ml) gelbe Färbung. 1:100 verdünnte Thioglykolsäure zeigt zumeist einen zentralen blauen Fleck, von gelber Zone umgeben. Cystein liefert auf Reagenspapier bei der Verdünnung von 1:700 eine schwach blaue Färbung, die erst nach 1—2 min auftritt, im Reagensglas schon bei der Verdünnung 1:300. Auf der Tüpfelplatte entsteht bei der Verdünnung 1:100 Gelbfärbung. Die Blaufärbung ist auf Reagenspapier nicht immer reproduzierbar, eventuell könnte die Cellulose die Reaktion beeinflussen. Das Natriummercaptobutansulfonat gibt überhaupt keine Reaktion.

8. Reaktion mit Bleiacetat. Eine Lösung von 1 g Bleiacetat in 100 ml Wasser diente als Reagens, mit dem auch Filtrierpapier getränkt wurde. 1 Tropfen Thioglykolsäure liefert an der Peripherie des Tüpfels eine gelbe Fällung von Bleithioglykolat, die durch Bedampfen mit Ammoniak deutlicher wird*. Cystein und

* P. CLAESSON[20] beschreibt das Bleithioglykolat als weißen oder gelblichen Niederschlag, der bei Anwendung von Kaliumthioglykolat zur Fällung weniger Blei enthält und gelb ist, was mit der Beobachtung stärkerer Gelbfärbung nach Bedampfung mit Ammoniak sich deckt.

Mercaptobutansulfonat geben keine oder keine deutliche Reaktion. In Lösung verursacht Thioglykolsäure eine gelbgrünliche Trübung. Beim Tüpfeln auf Bleiacetatpapier ist gelegentlich ein zentraler brauner Fleck beobachtbar. Er rührt von Bleisulfid her, verursacht durch Schwefelwasserstoff bzw. Sulfide, die sich infolge Thioglykolsäure- bzw. Thioglykolatumsetzungen bilden können[21]. Frisch destillierte Thioglykolsäure bzw. frisch bereitete Thioglykolatlösungen zeigen diese Erscheinung nicht.

9. Reaktion mit Kupfer(II)-ammoniumchlorid. Filtrierpapier, mit einer Lösung von 5 g $CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl + 2\,H_2O$ in 100 ml Wasser getränkt, liefert getrocknet mit Thioglykolsäure eine schwarzbraune Färbung. Enthält die Lösung viel Thioglykolsäure (1:100), so verschwindet die Färbung allmählich, an der Grenze der Empfindlichkeit (1:40000) aber fast sofort. Es zeigte sich, daß die Reaktion besonders gleichmäßig und glatt verläuft, wenn man 2 ml Lösung, falls sie thioglykolsauer ist, mit 1—2 Tropfen Ammoniak auf p_H 9 bringt und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure neutralisiert oder eine gegebene, schon ammoniakalische Lösung ebenso neutralisiert. 1 Tropfen der so vorbereiteten Lösung tüpfelt man auf das Reagenspapier. Für den Nachweis von Mercaptobutansulfonat und Cystein ist die Reaktion nicht geeignet, da unter diesen Bedingungen keine hinreichend charakteristischen Kupferverbindungen gebildet werden. P. Claesson[2] schildert die Entstehung einer Verbindung $Cu_2(OOC \cdot CH_2 \cdot S)_2Cu_2$, die schwärzlich gefärbt ist. Besonders kennzeichnend erscheint die Entfärbung, möglicherweise die Folge eines Oxydationsvorgangs.

10. Reaktion mit dem Photoprodukt von 2-Benzylpyridin[22]. Thioglykolsäure gibt sehr deutliche Rotfärbung mit dem grünen Photoprodukt von 2-Benzylpyridin, eine geringere zeigt Cystein, schwer beobachtbar ist die vom Mercaptobutansulfonat verursachte. Thioglykolsäure, 1:1000 verdünnt, liefert eine gerade noch bemerkbare Reaktion, während die anderen Verbindungen in dieser Verdünnung nicht mehr feststellbar sind. Angesichts dieser so geringen Empfindlichkeit des Reagenspapiers scheiden wir diese Nachweismöglichkeit aus.

Ergebnisse.

Die Arbeit verfolgt zunächst ein informatorisches Ziel. Daher wurden nur einige wenige, zum Teil schon bekannte Reaktionen, die für einen Nachweis von Mercaptoverbindungen in Betracht kommen, unter möglichst einfachen Bedingungen, also auch unter Ausschluß anderer, gegebenenfalls störender oder fördernder Verbindungen, untersucht. Nachstehende Tabelle gibt über die ersten Ergebnisse zahlenmäßige Auskunft. Es sei besonders hervorgehoben, daß diese Angaben den gegenüber Blindproben ganz *eindeutigen* Eintritt der Reaktionen betreffen, der ohne Schwierigkeiten zu beobachten ist.

Die empfindlichste Nachweisreaktion ist die mit Natriumnitroprussiat, insbesondere in der Ausführung von Fleming. Mit dieser läßt sich auch Cystein am empfindlichsten feststellen. Die Andreasch-Reaktion ist in saurem Medium viel empfindlicher als im alkalischen, außerdem durch den Reaktionsverlauf charakteristischer. Am wenigsten brauchbar erscheint die Nitrosylreaktion. Bei erheblicheren Mengen der zu untersuchenden Verbindungen kann sie jedoch zur Identifizierung herangezogen werden. Die Molybdatreaktion bietet wenig Kennzeichnendes

Tabelle 1.

Es bedeutet: I Ausführung des Nachweises auf mit dem Reagens imprägniertem Filtrierpapier, II Ausführung auf der Tüpfelplatte mit 0,02 ml und III Ausführung im Reagensglas mit 1 ml zu prüfender Lösung.

Art	Thioglykolsäure		Na-mercaptobutansulfonat		Cysteinhydrochlorid		Reagens bzw. Reaktion
	Erfassungsgrenze in µg	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze in µg	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze in µg	Grenzkonzentration	
I	—	—	—	—	—	—	ANDREASCH-Reaktion in saurem Medium
II	1	1:20000	—	—	2,2	1:9000	
III	11	1:90000	330	1:3000	14	1:70000	
I	4	1:5000	—	—	40	1:500	ANDREASCH-Reaktion in alkalischem Medium
II	10	1:2000	—	—	66	1:300	
III	500	1:2000	10 mg	1:100	167	1:6000	
I	0,2	1:100000	0,33	1:60000	1	1:20000	Na-Nitroprussiat
II	0,07	1:300000	0,28	1:70000	1	1:20000	
III	3,3	1:300000	12,5	1:80000	50	1:20000	
I	0,1	1:200000	0,25	1:80000	0,5	1:40000	Na-Nitroprussiat, mit NaCl
II	0,1	1:200000	0,2	1:100000	0,5	1:40000	
III	3,3	1:300000	5	1:200000	50	1:20000	
I	—	—	—	—	—	—	Na-Nitroprussiat, Modifikation n. FLEMING
II	3,3	1:300000	3,3	1:300000	0,33	1:60000	
III	1	1:1000000	1	1:1000000	3,3	1:300000	
I	0,5	1:40000 (rotviolett)	0,7	1:30000	2	1:100000 (rotviolett)	Reaktion nach GROTE
II	6,6	1:3000 (grüngelb)	1 mg	1:1000	100	1:200 (grüngelb)	
III	100	1:10000 (grüngelb)	200	1:5000 (grün)	167	1:6000 (grüngelb)	
			5 mg	1:200 (rot)			
I	40	1:500	—	—	—	—	Nitrosylreaktion
II	20	1:1000	100	1:200	50	1:400	
III	200	1:5000	1 mg	1:1000	1 mg	1:1000	
I	20	1:1000	—	—	28	1:700 (blau)	Molybdat
II	6,6	1:3000	—	—	200	1:100 (gelb)	
III	25	1:40000	—	—	3,3 mg	1:100 (blau)	

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Art	Thioglykolsäure		Na-mercaptobutansulfonat		Cysteinhydrochlorid		Reagens bzw. Reaktion
	Erfassungsgrenze in µg	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze in µg	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze in µg	Grenzkonzentration	
I	2	1:10000	—	—	—	—	Kakothelin
II	20	1:1000	—	—	—	—	
III	100	1:10000	—	—	10 mg	1:100 (rotbraun)	
II	0,4	1:50000	2	1:10000	0,4	1:50000	Nach FEIGL
I	10	1:2000	—	—	—	—	Pb-acetat
II	10	1:2000	—	—	—	—	
III	33	1:30000	—	—	—	—	
I	0,5	1:40000	—	—	—	—	$CuCl_2 \cdot 2\,NH_4Cl$
I	20	1:1000	—	—	—	—	Photo-2-Benzyl-Pyridin

und ist zudem unempfindlich. Die Reaktion mit Bleiacetat kommt nur für Thioglykolat in Betracht, bei Cystein und Natriummercaptobutansulfonat versagt sie. Gleiches gilt von der empfindlicheren Reaktion auf mit Kupfer(II)-ammoniumchlorid imprägniertem Papier, die recht charakteristisch verläuft. Leider scheint nach vorliegenden Beobachtungen die Empfindlichkeit der Jodazidreaktion nach FEIGL nicht so hoch zu sein, wie man annehmen mußte und erwartete, wenigstens unter den hier eingehaltenen Bedingungen, die aber einfach genug sind. Vielleicht liegt es daran, daß die seinerzeit untersuchten Lösungen nicht frei von Schwefelwasserstoff bzw. Sulfiden waren. Interessant ist die Reaktion nach GROTE. Sie ist auf Reagenspapier nahezu so empfindlich wie der FEIGLsche Nachweis auf der Tüpfelplatte. Eigenartig ist die Verschiedenheit der Farbreaktion beim Tüpfeln auf Papier in Lösung, anscheinend neben anderen Einflüssen abhängig von der Konzentration. GROTE betont ausdrücklich, daß die Gruppe C—S grüne oder blaue Färbung verursacht, während C—SH Purpurrot liefert. So glaubt er, daß die Blaufärbung mit der hier nicht untersuchten Thioessigsäure eher für die Formel CH_3CSOH als für CH_3COSH spricht. Eine solche Deutung ist in den untersuchten Fällen schwer denkbar, außer man nähme an, daß bei durch hohe Verdünnung begünstigter Oxydation zu Disulfiden intermediär eine C—S-ähnliche Gruppierung entstünde (R · C—S—), die diese Grünfärbung (blau + gelb) gäbe. In Gegenwart von viel Reagens, wie dies auf dem Tüpfelpapier sicherlich der Fall ist, liegen die

Konzentrationsverhältnisse ungünstiger, das angenommene intermediäre Produkt bildet sich nicht und es tritt daher nur die für $>C\cdot SH$ charakteristische purpurviolette Färbung auf. Es ist aber eher zu vermuten, daß die Unterschiedlichkeit im wesentlichen auf die geringe Reagenskonzentration zurückzuführen ist (1 Tropfen Reagens je 1 ml oder 1 Tropfen Prüflösung). Die Anwesenheit von Thioglykolsäure (bei sicherem Ausschluß anderer Mercaptoverbindungen) bis zu einer Verdünnung von 1:40000 läßt sich durch Anwendung sowohl der ANDREASCH-Reaktion in saurem Medium, als auch der Natriumnitroprussiat-, der FEIGLschen und der Reaktion auf Kupfer(II)-ammoniumchloridpapier in Serie sehr wahrscheinlich machen, die des Mercaptobutansulfonats durch serienweisen Gebrauch der Natriumnitroprussiat-, GROTEschen und FEIGLschen Reaktion bis zu einer Verdünnung von 1:10000 unter Heranziehung der Kupfer(II)-ammoniumchlorid- und Kakothelinreaktion. Cysteinhydrochlorid läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ähnlich mit der ANDREASCH-Reaktion in saurer Lösung, mit der Reaktion mit Natriumnitroprussiat (FLEMINGsche Modifikation), mit der FEIGLschen und mit der Kupfer(II)-ammoniumchloridreaktion bis zur Verdünnung von 1:40000 feststellen. Andere Mercaptoverbindungen neben den nachzuweisenden dürfen nicht zugegen sein. In Verbindung mit der Papierchromatographie ließe sich eine erfolgreiche Nutzung der angeführten Reaktionen in Serie denken.

Zusammenfassung.

Unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur wurden die Empfindlichkeiten der zum Teil bereits bekannten Nachweise von Thioglykolsäure, Natriummercaptobutansulfonat und Cystein(hydrochlorid) unter ganz einfachen Bedingungen ermittelt und verglichen, auch zusätzlich noch die der Reaktion mit Alkalimolybdat, Bleiacetat sowie mit Kupfer(II)-ammoniumchlorid. Die empfindlichste Reaktion liefert danach Natriumnitroprussiat in der FLEMINGschen Modifikation. Thioglykolsäure läßt sich im allgemeinen empfindlicher als Cystein nachweisen, am unempfindlichsten das Mercaptobutansulfonat. Zur Feststellung jeweils einer der genannten Verbindungen bei Abwesenheit der anderen werden Nachweisserien angegeben. Die FEIGLsche Jod-Natriumazidreaktion auf Thioglykolsäure wurde weniger empfindlich gefunden, als bisher bekannt war.

Literatur.

[1] ANDREASCH, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1390 (1879); vgl. diese Z. **18**, 601 (1879). — [2] CLAESSON, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 411 (1881); vgl. diese Z. **21**, 576 (1882). — [3] SCHUBERT, M. R.: Biochem. J. **29**, 1009 (1935); J. biol. Chemistry **106**, 331 (1934). — [4] CANNAN, R. K., u. G. M. RICHARDSON: Biochem. J. **23**, 1242 (1929); vgl. diese Z. **113**, 190 (1938). — [5] MICHAELIS, L., u. E. S. G. BARRON:

J. biol. Chemistry **83**, 191 (1929). [6] Zum Nachweis von Thioglykolat wird für besondere Fälle sogar ein Reagenspapier, getränkt mit 10%iger $FeCl_3$- und 0.5%iger NaOH-Lösung empfohlen: Artistic Beauty Prod. Comp. (W. B. Semco), USP. 2529886 (1950). — [7] Charlot, G.: Bull. Soc. chim. France, [Sér. 5] **6**, 970 (1939). — [8] Tompsett, S. L.: Biochem. J. **28**, 1536 (1934); vgl. diese Z. **108**, 76 (1937). — [9] Koenig, R. A., u. C. R. Johnson: J. biol. Chemistry **142**, 233 (1924). — [10] Král, H.: diese Z. **36**, 696 (1897). — [11] Fleming, R.: J. Soc. Biol. **104** II, 831 (1930). — Vgl. hierzu auch Hopkins, F. G.: Biochem. J. **15**, 286 (1921), zit. nach Harris, L. J.: Proc. Roy. Soc. [London] **94**, 426 (1923). — [12] Grote, J. W.: J. biol. Chemistry **93**, 25 (1931); vgl. diese Z. **96**, 457 (1934). — [13] Vgl. auch Bauer, K. H.: „Die organische Analyse". S. 372. Leipzig 1950. [14] Thunberg, T.: Skand. Arch. Physiol. **25**, 343 (1911). — Jones, M. O., u. J. K. Mathews: Chem. Zbl. **1910** II, 1862. — Söderbäck, E.: Liebigs Ann. Chem. **419**, 217 (1919), besonders S. 298. — Schneider, F., u. E. Reinefeld: Biochem. Z. **318**, 507 (1948). — Es sei hier vermerkt, daß F. Hirsch: [Seifen-Öle-Fette-Wachse **77**, 457 (1951); Melliand Textilber. **33**, 941 (1952)] fälschlich angibt, die Reaktion entdeckt zu haben; [vgl. Tarköy, N.: Seifen-Öle-Fette-Wachse **77**, 602 (1951), wo auch weitere Literaturhinweise zu finden sind]. — [15] Rosenthaler, L.: Z. Vitaminforsch. **7**, 126 (1938). — Mikrochim. Acta **3**, 190 (1938); vgl. diese Z. **128**, 167 (1948). — [16] Feigl, F.: „Qualitative Analysis by Spot Tests." S. 227f., 354, 356, 417. Elsevier Publ. Comp, Inc. New York 1947. — [17] Camozzo, S.: Ann. Chimica **41**, 188 (1951); vgl. diese Z. **136**, 158 (1952). — [18] Swank, H. W., u. M. G. Mellon: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **10**, 7 (1938). [19] Richter, F.: Chem. Techn. **1**, 31 (1949); vgl. diese Z. **132**, 131 (1951). — Hierzu auch Meyer, F. O. W.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **89**, 3 (1950); s. diese Z. **132**, 131 (1952). — [20] Claesson, P.: Liebigs Ann. Chem. **187**, 113 (1880). — [21] Vgl. Schöberl, A., u. H. Eck: Liebigs Ann. Chem. **522**, 97 (1936). — [22] Freytag, H., u. A. Müller: Naturwissenschaften **21**, 720 (1933). — Freytag, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1477 (1934); vgl. diese Z. **103**, 368 (1935).

Dr. H. Freytag, Fulda, Löherstraße 13.

Über die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat.

Bemerkungen zu einer gleichlautenden Veröffentlichung von S. Gericke und B. Kurmies.

Von

F. Scheffer und H. Pajenkamp.

(Eingegangen am 27. Januar 1953.)

Gericke u. Kurmies veröffentlichten kürzlich eine Arbeit über die colorimetrische P_2O_5-Bestimmung[1].

Da auch wir uns mit der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, besonders in Pflanzenaschen, beschäftigt haben und unsere Erfahrungen mit der Molybdat-Vanadat-Methode etwa $^1/_2$ Jahr vor der Publikation von Gericke u. Kurmies veröffentlicht worden sind[2], sehen wir uns zu einigen Bemerkungen veranlaßt.

Das Verfahren ist auch in Deutschland bekannt gewesen. Wir verweisen hierbei z. B. auf das bekannte Werk von B. Lange „Kolorimetrische Analyse"[3]. Außerdem hat Rauterberg[4] 1951 das Verfahren von Kitson u. Mellon[5] aufgegriffen und einige Versuche zur Anwendung in der Agrikulturchemie unternommen.

Die Vorteile, die die Molybdat-Vanadat-Methode gegenüber anderen colorimetrischen P_2O_5-Analysen bietet, sind ganz offensichtlich. Wir können uns allerdings nicht der Behauptung anschließen, daß sie die gravimetrische Methode, z. B. nach Lorenz, ersetzen kann. Einmal ist und bleibt die gravimetrische Phosphatanalyse vorläufig noch die genauere Methode und zum anderen liegt der Anwendungsbereich hinsichtlich der Konzentration der zu analysierenden Phosphatmengen bei den Makromethoden der Gravimetrie in einem anderen Gebiet als bei der Colorimetrie. Eine bemerkenswerte Überschneidung der *Maximal*empfindlichkeit des colorimetrischen Verfahrens mit der *Minimal*empfindlichkeit der gravimetrischen Methode ist nicht gegeben. Wir werden hierauf noch näher eingehen. Schon eine oberflächliche Überlegung zeigt, daß im allgemeinen dort, wo die *Fällung* von Ammoniumphosphormolybdatniederschlägen beginnt, der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat Grenzen gesetzt sind.

Schleicher u. Bochem[6] gaben kürzlich eine Zusammenstellung der Grenzwerte von P_2O_5-Fällungen und eine Übersicht über die Konzentrationsbereiche verschiedener P_2O_5-Analysenverfahren. Hiernach liegen die P_2O_5-Konzentrationen auswertbarer Fällungen zwischen 50 μg/ml und 10 mg ml (Fällung als $Mg_2P_2O_7$) bzw. 100 μg ml und 2 mg ml (P_2O_5-Bestimmung nach Woy). Lediglich eine *Mikromethode*, bei der ein kleiner Ammoniumphosphormolybdatniederschlag in NaOH aufgelöst und mit HCl bis p_H 10 titriert wird, gestattet, P_2O_5-Mengen zwischen 3 und 30 μg ml quantitativ sicher zu bestimmen. Versuche, P_2O_5-Mengen dieser Größenordnung nach der Makromethode von B. Schmitz (Fällung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat) zu erfassen[6], zeigten, daß bei einer Ausgangskonzentration von etwa 10 μg ml P_2O_5 der analytische Fehler annähernd 20% beträgt; erst bei einer P_2O_5-Konzentration von etwa 50 μg/ml übersteigt der Fehler nicht mehr 1,5% und wird bei höheren Konzentrationen noch wesentlich geringer.

Demgegenüber liegt das Gebiet der colorimetrischen Analyse nach der Molybdat-Vanadat-Methode zwischen 1 und 120 μg/ml P_2O_5, wobei die besten Analysenwerte im mittleren Bereich (etwa von 5—60 μg/ml P_2O_5) gemessen werden. Von einem „Ersetzen der gewichtsanalytischen Methode durch das colorimetrische Verfahren" darf daher wohl kaum gesprochen werden. Denn auch eine Verdünnung der P_2O_5-Lösungen vor der Anfärbung mit Molybdat-Vanadat ist kein Ausweg, da sich hiermit

auch der Meßfehler bei der Umrechnung der colorimetrischen Werte entsprechend vergrößert.

Was die Genauigkeit colorimetrischer Analysenmethoden anbetrifft, so liegt diese im allgemeinen bei 1% (vgl. auch Lange[3], S. 60). Dies setzt aber bereits ein sehr sorgfältiges Arbeiten bei guter Konstanz der Lichtquelle und guter Ablesegenauigkeit voraus. Uns gelang es, durch Verlängerung der Meßskala auf 300 cm die Analysengenauigkeit auf etwa 0,5% zu bringen. Die Lichtquelle war ein Akku, als Verstärker wurde ein Multiplier*, für die Filterung des Lichtes ein Monochromator verwendet. Allerdings konnte mit dieser Genauigkeit bei 435 mμ nur ein Konzentrationsgebiet von ca. 40 μg ml bei einer Schichtdicke von 1,5 cm erfaßt werden.

Dahingegen lassen sich geeignete P_2O_5-Mengen gewichtsanalytisch ohne besonderen Aufwand auf 0,1—0,5% genau analysieren, wie überhaupt die Gravimetrie auch heute noch im allgemeinen zu der genauesten Analysenmethode gehört.

Was die Beeinflussung der Gelbfärbung bei der Molybdat-Vanadat-Methode durch Fremd-Ionen anbetrifft, so haben Kitson u. Mellon[5] auch hierzu ausführliche Angaben gemacht. Wenn Gericke u. Kurmies[1] schreiben, daß z. B. Eisen-Ionen störend wirken (~ 10 mg), so steht dies im Widerspruch zu Kitson u. Mellon, wonach Eisen(II)-Ionenkonzentrationen von etwa 100 μg ml (10 mg 100 ml) keinerlei Einfluß auf die Messung haben und auch bei Eisen(III)-Ionenkonzentrationen von etwa 1000 μg/ml (100 mg 100 ml) bleibt der Fehler unter 2%. Da außerdem stets größere Mengen Salpetersäure bei der Messung zugegen sind, wird hierdurch die Hydrolyse der Fe(III)-Salze so stark zurückgedrängt, daß keine störende Farbwirkung mehr auftritt. Zudem sind $Fe(NO_3)_3$-Lösungen in Gegenwart von HNO_3 praktisch farblos, und wir haben es hier stets mit einem Überschuß an Salpetersäure zu tun. Bei der Phosphoranalyse im Stahl wird daher auch sämtliches Eisen durch Ammoniumperoxy-disulfat zum dreiwertigen Eisen oxydiert (Kitson u. Mellon[5]).

Über den Einfluß von Kieselsäure haben wir früher ebenfalls ausführliche Messungen veröffentlicht (Scheffer u. Pajenkamp[2]).

Prof. Dr. F. Scheffer, Göttingen, Nikolausberger Weg 7.

Zu den vorstehenden Ausführungen seien folgende Bemerkungen gestattet:

1. Das Thema unserer Arbeit war, wie ausdrücklich bemerkt, lediglich eine kurze Mitteilung *unserer* Erfahrungen. Es ist daher an dieser Stelle bewußt auf eine Diskussion der früheren Arbeiten verzichtet worden.

* Diese auf dem Prinzip der Sekundär-Elektronen-Vervielfacher beruhenden Geräte werden von der Firma Dr. G. Maurer, Neuffen (Kreis Nürtingen/Württbg.), hergestellt.

2. Die colorimetrische P_2O_5-Bestimmung kann in vielen Fällen die gravimetrischen Methoden ersetzen, wenn, wie wir wiederholt ausdrücklich bemerkt haben, die Besonderheiten, die bei jeder Methode zu beachten sind, berücksichtigt werden. Sie ist bereits in vielen Laboratorien an Stelle der gravimetrischen Methode mit bestem Erfolg eingeführt.

3. Im Gegensatz zu KITSON u. MELLON fanden wir, daß Eisen die Färbungen stören kann. Ein Hinweis auf diese Fehlermöglichkeiten war daher notwendig.

4. Eine ausführliche Mitteilung über die Einzelheiten und eine Diskussion der früheren Arbeiten ist an anderer Stelle erfolgt[7].

S. GERICKE. B. KURMIES.

Literatur.

[1] GERICKE, S., u. B. KURMIES: Diese Z. **137**, 15 (1952). — [2] SCHEFFER, F., u. H. PAJENKAMP: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **56**, 2 (1952); vgl. diese Z. **138**, 307 (1953). — [3] LANGE, B.: „Kolorimetrische Analyse". 4. Aufl. Verl. Chemie 1952. [4] RAUTERBERG, E.: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **53**, 149 (1951); vgl. diese Z. **136**, 452 (1952). — [5] KITSON, R. E., u. M. G. MELLON: Analyt. Chemistry **16**, 379 (1944). — [6] SCHLEICHER, A., u. J. BOCHEM: Diese Z. **136**, 4 (1952). — [7] GERICKE, S., u. B. KURMIES: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **59**, 235 (1952).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Massenspektrometrie. R. E. HONIG[1] beschreibt die Bestimmung von geringprozentigen *Verunreinigungen mit Hilfe des Massenspektrometers*, wenn das Massenspektrum der Verunreinigung durch das der Hauptkomponente verdeckt ist. Das Verfahren beruht auf der Messung der Intensitätsverhältnisse der ionisierten Molekeln bzw. Molekelbruchstücke der Komponenten im Bereich der Ionisierungs- bzw. Appearencespannung. Als Beispiel werden angeführt Methan in Deuteromethan und *Buten in 2-Methylpropan*. Angewendet wurde die Methode auch bei *Propan-1d*, *Propen-2d* und *2-Methylbutan*. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Die Bestimmung des Deuteriumgehaltes von Wasserproben auf massenspektrometrischem Wege wird von L. FRIEDMAN und A. P. IRSA[2] durch Umsatz der Probe mit Zinkdiäthyl zu Äthan C_2H_6, bzw. Äthyldeuterid C_2H_5D verbessert. Schwierig-

[1] Analyt. Chemistry **22**, 1474 (1950). Socony-Vacuum Lab., Paulsboro, N. J.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 876 (1952). Brookhaven Nat. Lab., Upton, Long Island N. Y.

keiten, die sich bei dem Verfahren von M. Orchin, J. Wender und R. A. Friedel[1] durch unvollständigen Reaktionsverlauf ergeben, werden bei der neuen Methode vermieden. In 30 min läßt sich eine Menge von 0,01 ml Wasser umsetzen. Die Gesamtgenauigkeit wird begrenzt durch das immer vorhandene ^{13}C. Die Genauigkeit beträgt 2% bei Proben, die mehr als 0,5 Atom% Deuterium enthalten.

Die massenspektrometrische Bestimmung von schwerem Wasser mit mehr als 0,2% D_2O wird von R. W. Thomas[2] vorgeschlagen. Infolge des Gleichgewichtes $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2\,HDO$ treten bis 5% D_2O keine Intensitätserhöhungen bei der Masse 20 auf. Es wird daher das Intensitätsverhältnis Masse 19/Masse 18 in einem Diagramm gegen den Volumprozentgehalt an schwerem Wasser aufgetragen. Diese Eichkurve hat bis zu der obersten angegebenen Menge von 10% D_2O einen fast linearen Verlauf. Unter 0,2% wurde die Messung wegen Adsorptionserscheinungen an den Innenwänden des Vakuumsystems ungenau, obwohl die Leitungen geheizt wurden.

Die Mikrobestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen geschieht üblicherweise durch Verbrennung und Bestimmung der Dichte des entstandenen, gereinigten Wassers. Das Verfahren erfordert etwa 100 mg Wasser. Nach J. Graff und D. Rittenberg[3] kann man mit 3–5 mg Probe auskommen, wenn man das Wasser zu Wasserstoff reduziert und diesen im Massenspektrometer analysiert. Die Reduktion geschieht an Zinkmetall bei etwa 400° C. Die Dauer einer Analyse beträgt 40 min. J. Rasch.

Titrationen mit Äthylendiamintetraacetatlösung. Das Titrationsverfahren mit Äthylendiamintetraacetatlösung (ETA-Lösung) empfehlen A. M. Mattocks und H. R. Hernandez[4] *für die Calciumbestimmung in pharmazeutischen Präparaten.* Die Verfasser versetzen die zu untersuchende Lösung mit einem Überschuß an ETA-Lösung bei p_H 10 und titrieren mit Magnesiumchloridlösung von bekanntem Wirkungswert in Gegenwart von Eriochromschwarz T als Indicator bis zum scharfen Farbumschlag von hellblau in weinrot zurück. Nach vergleichenden Untersuchungen von G. B. Griffenhagen, Joan L. Pfisterer und Selma K. Sloth[5] gibt dieses Titrationsverfahren mit der üblichen Oxalatmethode gut übereinstimmende Werte. Die Versuche erstreckten sich auf die Analyse von Tabletten, die Calcium in Form von Gluconat, sekundärem und tertiärem Phosphat, Lactat, Succinat, Knochenkalk sowie in Kombination mit anderen Mineralien und mit Vitaminen enthalten. *Ausführung: ETA-Lösung.* Man löst 20 g Dinatrium-äthylendiamintetraacetat in Wasser zu 1 Liter. *Magnesiumchloridlösung* enthält 15 g Magnesiumchlorid p. a. im Liter. *Pufferlösung* enthält 67,5 g Ammoniumchlorid und 570 ml konzentriertes Ammoniak im Liter; *Indicatorlösung:* Man löst 5 g ManVer-Indicatorpulver (1 Teil Eriochromschwarz T und 9 Teile Hydroxylaminhydrochlorid) in Methanol zu 100 ml. *Einstellung der Magnesiumchloridlösung:* Man mischt 25 ml ETA-Lösung, 4 Tropfen Indicatorlösung und 5 ml Pufferlösung und titriert mit Magnesiumchloridlösung auf weinrot. Man berechnet den Quotienten R = ml ETA/ml $MgCl_2$. — *Einstellung der ETA-Lösung:* Man löst 100 mg Calciumcarbonat p. a. in 25 ml Wasser und 10–15 Tropfen verdünnter Salzsäure, fügt 25 ml ETA-Lösung, 4 Tropfen Indicatorlösung und 5 ml Pufferlösung zu und titriert mit der Magnesiumchloridlösung auf weinrot.

[1] Analyt. Chemistry **21**, 1072 (1949); vgl. diese Z. **134**, 131 (1951/52).
[2] Analyt. Chemistry **22**, 1476 (1950). Humble Oil Refin. Comp., Baytown, Tex.
[3] Analyt. Chemistry **24**, 878 (1952). Columbia Univ., New York.
[4] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **39**, 519 (1950). Lab. Amer. Pharm. Assoc.
[5] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 359 (1951).

$$1\ \text{ml ETA-Lösung} = \frac{\text{mg } CaCO_3 \times 0{,}4}{\text{ml ETA} - (\text{ml } MgCl_2 \times R)}\ \text{mg Calcium.}$$

Ausführung der Bestimmung: Eine 30—40 mg Calcium enthaltende Probe löst man in 10—15 Tropfen verdünnter Salzsäure, fügt nacheinander 50 ml Wasser, 25 ml ETA-Lösung, 6 Tropfen Indicator- und 5 ml Pufferlösung zu und titriert mit Magnesiumchlorid auf weinrot.

$$\frac{[\text{ml ETA} - (\text{ml } MgCl_2 \times R)] \times \text{ETA Ca Faktor}}{\text{Anzahl der Tabletten}} = \text{mg Ca je Tabl.}$$

In Gegenwart von Magnesiumoxyd (zur Adsorption von Vitamin A, D und E-Ölen) errechnet sich der Calciumgehalt nach folgender Gleichung:

Ca gefunden — (Gew. MgO je Tabl. × 0,6032 × 1,67) = Vorh. Ca.

W. Hennig.

E. S. Buckley jr., J. G. Gibson und Theresa R. Bortolotti[1] verwenden das Titrationsverfahren mit Äthylendiamintetraacetat zur *Bestimmung von Calcium und Magnesium im Plasma oder Serum.* *Ausführung.* Als Maßflüssigkeit dient die übliche 0,1 m Lösung des Dinatriumsalzes (37,2 g Liter), die vor dem Auffüllen auf Volumen durch Zugabe von n Natronlauge (etwa 100 ml) auf p_H 10,5—11,0 gebracht wird. Die Lösung wird für die Titrationen passend verdünnt, wobei aber immer wieder der p_H-Wert 10,5—11,0 hergestellt wird. Der Murexidindicator wird als Mischung mit Natriumchlorid (0,2 g/100 g NaCl) angewendet, von Eriochromschwarz T löst man 10 g in 250 ml Wasser, fügt 10 ml n Na_2CO_3-Lösung zu und ergänzt mit Isopropylalkohol auf 1 Liter. Die filtrierte Lösung ist bei 4° C einige Wochen haltbar. — Zur sicheren Feststellung des Endpunktes ist es zweckmäßig, frisch austitrierte, mit einem kleinen Überschuß an Maßflüssigkeit versetzte Lösungen zum Farbvergleich zu benutzen. In Lösungen mit verhältnismäßig hoher Ca- oder Mg-Konzentration oder in eiweißhaltigen Lösungen muß man gegen Ende sehr langsam titrieren, da bis zu 45 sec bis zum Erreichen einer stabilen Färbung notwendig sind. *Bestimmung von Calcium.* Man mischt 3 ml Plasma oder Serum mit 1 ml n Natronlauge und 1 ml 0,7 m KCN-Lösung (um Schwermetalle zu maskieren), gibt ungefähr 0,04 g Murexid-NaCl-Mischung zu und titriert mit Komplexonlösung bis zum Farbwechsel von Rosa nach Lavendelfarbe. Der Farbumschlag ist unabhängig vom Eiweißgehalt. — *Zur Bestimmung der Summe Calcium + Magnesium* versetzt man weitere 3 ml Probe mit 1,2 ml n Natronlauge, 1 ml Ammoniumchloridpuffer (m NH_4OH-Lösung mit m NH_4Cl-Lösung auf p_H 10,85 titriert), 1 ml 0,7 m KCN-Lösung und 2 Tropfen Eriochromschwarz T-Lösung. In Proben, die kein Eiweiß enthalten, kann die Natronlauge fortgelassen werden. Man titriert die weinrote Lösung bis zum Farbwechsel (nach Blau in eiweißfreier, nach Grün in eiweißhaltiger Lösung). Man kann beide Titrationen in einer Probe ausführen, indem man nach der Murexidtitration auf p_H 3,0 bringt, um den Farbstoff zu zerstören, dann puffert und nach Zugabe von Eriochromschwarz weitertitriert. — Der Verbrauch an Maßflüssigkeit je Mol Ca- oder Mg-Salz ist über weite Konzentrationsbereiche von Ca und Mg konstant, in sehr verdünnten (unter 0,1 millimolaren) Lösungen ergeben sich aber Abweichungen. Schwermetalle (Fe, Zn, Cu) beeinträchtigen die Titrationen nicht wesentlich. Anionen (Citrat, Phosphat, Carbonat, Borat) stören in den im Plasma vorhandenen Konzentrationen nicht. Die Summentitration mit Eriochromschwarz liefert genauere Werte als die Bestimmung des Calciums allein mit Murexid.

A. H. Holtz[2] empfiehlt folgende Arbeitsweise für die *Calcium- und Magnesiumbestimmung im Blutserum*: Die Indicatoren werden in etwa 1 Woche

[1] J. Labor. clin. Med. **38**, 751 (1951). Harvard Med. School, Boston.

[2] Chem. Weekbl. **1951**, 907 [Holländisch] Rijks Univ. Utrecht.

haltbaren Lösungen angewandt, und zwar enthält die Murexidlösung 40 mg Farbstoff in 10 ml Wasser, die Eriochromschwarz T-Lösung 10 mg Farbstoff in 10 ml Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Ammoniak. — Zur Summenbestimmung von Calcium und Magnesium versetzt man 1 ml Serum mit 2 Tropfen m-Ammoniumchloridpuffer sowie 1 Tropfen Eriochromschwarz T-Lösung und titriert mit 0,004 m Komplexonlösung aus einer Mikrobürette, bis die Farbe von Rot in Grasgrün umschlägt und weitere Komplexonzugabe keine Farbänderung mehr bewirkt. Nach dieser orientierenden Titration führt man im gleichen Reagensglas eine zweite Titration aus, bei der man gegen Ende nicht zu schnell titriert. Der Endpunkt wird auf einen Tropfen (2—3%) genau gefunden. — Für die Bestimmung des Calciumgehaltes allein verdünnt man 1 ml Serum auf etwa 4 ml, setzt 2—3 Tropfen 4 n Natronlauge und 1 oder mehrere Tropfen Murexidlösung zu, titriert zum Farbumschlag und gibt noch einen Überschuß an Komplexonlösung zu (insgesamt etwa die gleiche Menge wie bei der Summentitration). Diese Lösung dient als Farbvergleich für die nun unter gleichen Bedingungen auszuführende eigentliche Titration. Von der Natronlauge soll man nicht weniger und nicht mehr als die angegebene Menge anwenden, da sich im ersten Fall zu hohe Resultate ergeben, im zweiten Fall die Farbe der Lösung rasch verblaßt. Die Genauigkeit der Ca-Bestimmung beträgt etwa 3%. Die im Serum vorhandenen Metalle stören nach Meinung des Verfassers nicht, die Phosphatstörung unterbleibt nur in der eiweißhaltigen Lösung, dagegen nicht in enteiweißter Lösung. A. Kurtenacker.

Phosphat-Ion in kleinen Mengen läßt sich nach einer Mitteilung von H. Flaschka und A. Holasek[1] durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat und Titration des Magnesiums im Niederschlag mit Äthylendiamintetraessigsäure[2] bestimmen. Es können damit noch 30 μg Phosphor, etwa im Blutserum, erfaßt werden. Man macht sich den Umstand zunutze, daß der in Salzsäure gelöste Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat in starker Verdünnung beim Alkalischmachen mit Ammoniak nicht sofort ausfällt, so daß man in dieser Lösung mit 0,01 bis 0,001 molarer Komplexonlösung und Eriochromschwarz T als Indicator titrieren kann. *Ausführung.* Den wie üblich gewaschenen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat löst man auf dem Filter mit 1 ml n Salzsäure, verdünnt mit 50—100 ml Wasser und gibt 2 ml 3 n Ammoniak zum Einstellen auf p_H 8—10 hinzu. Dann setzt man etwas festes Indicatorpulver (Eriochromschwarz T, im Verhältnis 1:500 mit NaCl innigst verrieben) bis zu einer kräftig weinroten Färbung zu und titriert mit 0,01 bzw. 0,001 mol. Komplexon III-Lösung, bis der Umschlag nach reinblau ohne Rotstich erreicht ist. H. Zellner.

Um Blei direkt mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) volumetrisch zu bestimmen, versetzt H. Flaschka[3] die schwach saure oder neutrale Probelösung mit einer Spatelspitze Weinsäure oder Seignettesalz, neutralisiert mit Ammoniak gegen eine Spur Methylrot, fügt einige Tropfen Pufferlösung (5,4 g Ammoniumchlorid und 35 ml 25%iges Ammoniak werden mit Wofatitwasser auf 100 ml verdünnt) und etwas Eriochromschwarz T-Mischung (Eriochromschwarz T wird mit reinstem Natriumchlorid im Verhältnis 1:500 innigst verrieben) zu und titriert mit 0,01 m Komplexonlösung (3,721 g Komplexon III werden mit Wofatitwasser zu 1 l gelöst) bis zum scharfen Umschlag von Violett nach Kornblumenblau.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 101 (1952). Lack- u. Farbwerke A. Zankl, Graz-Gösting und Univ. Graz.

[2] Vgl. H. Flaschka: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952 53).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 315 (1952). Lack- u. Farbenw. A. Zankl Söhne, Graz.

Beleganalysen von Probelösungen, enthaltend 0,2 bis 20 mg Blei, zeigen Abweichungen zwischen −7 und +10 µg. Calcium und Magnesium werden mittitriert. Zink, Kupfer und Nickel sind vorher mit Cyankalium zu maskieren. R. Lang.

Bei der Bestimmung von Na_4- bzw. $K_4Fe(CN)_6$ verfahren P. J. Hol und G. C. H. Leendertse[1] so, daß sie nach Zugabe von Kaliumchloridlösung mit einem Überschuß von Zinksulfatlösung fällen und dann den Zinküberschuß mit Komplexon III zurücktitrieren. 3,65—3,75 g des Kalium- bzw. 4,20—4,30 g des Natriumsalzes werden in einem 250 ml-Meßkolben gelöst. 25 ml der Lösung werden in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit 2—3 Tropfen Methylorange versetzt und mit 1 n Schwefelsäure neutralisiert. Dann fügt man 1 ml 1 n Schwefelsäure und 5 ml 25%ige Kaliumchloridlösung zu. Durch Zugabe von 2 Tropfen 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung soll die Bildung des Niederschlags beschleunigt werden. Daraufhin läßt man 50 ml Zinksulfatlösung (10,5—11,5 g im Liter) in 1—1,5 min zulaufen, füllt zur Marke auf und schüttelt mehrmals um. Nach 1 min wird filtriert. 50 ml des Filtrats werden mit 100 ml Wasser, 2 Tropfen 25%igem Ammoniak, 10 ml Pufferlösung (54 g Ammoniumchlorid + 350 ml 25%ige Ammoniaklösung im Liter) und 2 ml Eriochromschwarz T (0,1 g in 100 ml 96%igem Alkohol) gemischt. Die weinrote Lösung wird dann mit einer Lösung von Komplexon III (6,65 g im Liter) bis zum hellblauen Farbton titriert. Mit Hilfe des gegen reines Na_4- bzw. $K_4Fe(CN)_6$ eingestellten Titers der Zinksulfatlösung und dem gegen Zinksulfatlösung eingestellten Titer der Komplexonlösung läßt sich aus der Menge des tatsächlich zur Fällung verbrauchten Zinksulfats der Na_4- bzw. $K_4Fe(CN)_6$-Gehalt berechnen. L. Acker.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Die jodometrische Mikrobestimmung von Ammoniak-Stickstoff schlagen H. Lestra und Geneviève Roux[2] vor. Die Methode entspricht der Quecksilberbestimmung von Rupp und Lehmann[3]. Die Bestimmung beruht darauf, daß sich bei der Reaktion von NH_3 mit Kaliumjodomercurat ein Niederschlag der Formel $JNHg_2$ [richtiger $J_2Hg_2N \cdot J$ bzw. $OHg_2N \cdot J$, (d. Ref.)] bildet, der sich mit Formaldehyd zu elementarem Quecksilber reduzieren läßt, das man nach Entfernen des Überschusses an Formaldehyd in einer bekannten Menge Jodlösung auflöst. Der Überschuß an Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert. (Entfernen des Formaldehyds erleichtert die Auflösung des Quecksilbers in Jodlösung.) Da 1 NH_3-Molekül einem Verbrauch von 4 Jodatomen entspricht, kommt man mit relativ geringen Probemengen aus. *Analysenvorschrift.* Die Probelösung, die höchstens 1 mg Ammoniakstickstoff enthalten darf, wird in ein Zentrifugenglas gebracht, dann werden 5 ml Nesslers Reagenslösung (völlig klar) zugegeben. Nach einigen Minuten wird zentrifugiert. Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit (überschüssiges Jodomercurat würde stören), wäscht den Niederschlag mit etwa 0,1 n Natronlauge, zentrifugiert und dekantiert. Im selben Zentrifugenglas fügt man 2 ml Natronlauge und 5 ml Formaldehydlösung (1:1) zu. Wenn die Reduktion zu Hg, die durch Zerreiben beschleunigt wird, vollständig ist, fügt man einige ml Alkohol zu und läßt 1/4 Std stehen, zentrifugiert und dekantiert die Formaldehydlösung. Der Niederschlag wird mit einigen ml Wasser aufgeschlämmt, hierauf wird wieder zentrifugiert

[1] Chem. Weekbl. **48**, 181 (1952). Stickstoffbindingsindustrie „Nederland", Dordrecht.

[2] C. R. Acad. Sci. (Paris) **233**, 1453 (1951).

[3] Rupp und Lehmann, Arch. Pharmaz., **263**, 300 (1905); Fleury und Marque, J. Pharmac. Chim. **10**, 243 (1929).

und das Waschwasser abgegossen. Schließlich werden 2 ml 0,2 n KJO_3-Lösung zugegeben, sodann 1 g KJ. Man schüttelt bis zur völligen Auflösung des Quecksilbers und titriert den Überschuß an Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung. Die Analysenwerte stimmen bei Anwendung von 0,2—0,7 mg Stickstoff auf wenige Mikrogramm. Als maximaler relativer Fehler wurden etwa 7% festgestellt. Die Methode wird zur Bestimmung des bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL entstehenden Ammoniaks empfohlen. W. DEWALD.

Neue Reagenzien auf Borsäure werden von I. M. KORENMAN und F. R. ŠEJANOVA[1] angegeben. Es sind organische Verbindungen, die mit Bor fünfgliedrige innerkomplexe Ringverbindungen geben. Dazu wird experimentell bewiesen, daß die Entfernung eines C-Atoms aus einem sechsgliedrigen Ring die analytischen Eigenschaften der Verbindung nur unwesentlich ändert. Eine Reihe von *Azofarbstoffen*, Derivate von *Brenzcatechin*, desgleichen *Hämatoxilin*, geben gefärbte, genügend empfindliche Reaktionen auf Borsäure. 1—2 Tropfen Borsäurelösung werden in einem Porzellantiegel mit 2 Tropfen konz. Ammoniak neutralisiert, dann mit 1—2 Tropfen Salzsäure (1:1) angesäuert und eingedampft. Der heiße Rückstand wird mit 1 Tropfen alkoholischer gesättigter Reagenslösung befeuchtet und erneut eingedampft. In Gegenwart von Bor entsteht eine charakteristische Färbung, welche sich deutlich von der Kontrollprobe unterscheidet. So entsteht bei Verwendung des Azofarbstoffes aus *Anthranilsäure* und *Brenzcatechin* in Gegenwart von Bor eine violettrote Färbung, bei Verwendung von diazotiertem *m-Nitranilin* und *Brenzcatechin* eine ziegelrote Färbung. Die Empfindlichkeit beider Reaktionen beträgt 2,5 μg bei einer Grenzkonzentration von 1:20000. Diese Brenzcatechinderivate geben eine intensivere Färbung mit Borsäure und reagieren bedeutend empfindlicher als die entsprechenden Salicylsäurederivate. A. TROFIMOW.

Die alkalimetrische Bestimmung von Borsäure nach dem Glycerin- oder Mannitverfahren wird durch Ca, Mg, Ba, Zn, Mn, Pb, Al und Fe nicht gestört, wenn man nach R. PŘIBIL und L. WÄNSCH[2] die Ionen der genannten Metalle koordinativ an Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III) bindet. Die Verf. verwenden eine 0,1 m Lösung des Trinatriumsalzes dieser Säure, die man bereitet, indem man 37,21 g Komplexon III in 900 ml Wasser löst, die Lösung mit Hilfe von carbonatfreier n Lauge auf p_H 8,3 einstellt und zum Liter verdünnt. Ein größerer Überschuß von Komplexonlösung muß vermieden werden, weil sie stark puffernd wirkt. Die zur Bindung der Metall-Ionen nötige Menge Komplexon stellt man in einem Vorversuch fest. Man verfährt wie folgt. Zu einem aliquoten Teil der Boratlösung, z. B. 10 ml, fügt man 10 ml 0,1 m Komplexonlösung, stellt mit Hilfe eines geeigneten Puffers auf p_H 5 ein und titriert nach Zugabe einiger Kriställchen von Sulfosalicylsäure mit 0,1 n $FeCl_3$-Lösung auf dunkle Rotfärbung (die Färbung ist nicht beständig). Man erfährt so die ungefähr erforderliche Menge Komplexon. In einem weiteren aliquoten Teil der Probelösung führt man die Borsäurebestimmung durch. Man gibt die berechnete Menge Komplexon und für je 10 ml Probelösung noch 3 ml im Überschuß zu, neutralisiert unter potentiometrischer Kontrolle mit carbonatfreier Lauge (zuerst mit n dann mit 0,1 n Lauge) auf p_H 7 bis 7,2 (7,2 bei Bormengen unter 10 mg), fügt neutral reagierenden Mannit zu (etwa 0,75 bis 1 g je 10 ml Lösung) und titriert mit 0,1 n Lauge gegen Phenolphthalein. Bei weiterer Zugabe von Mannit darf keine Rosafärbung mehr auftreten. Anderenfalls titriert man neuerdings aus, usw. Mit der Methode ist jedoch die Anwesenheit nur geringer Eisenmengen verträglich. Schon 5% Eisen (auf die vorhandene Bormenge bezogen) stören. Die Verf. bestimmen *Bor im Glas*, indem

[1] Ž. anal. Chim. 7, 128 (1952) [Russisch].

[2] Chem. Listy 46, 337 (1952). [Tschechisch]. Univ. Prag.

sie nach Schmelzaufschluß von 1 g Probe im Platintiegel und Entfernung der Kieselsäure die salzsaure Lösung auf 100 oder 200 ml auffüllen und in aliquoten Teilen, die 20 bis 30 mg Bor enthalten, in der beschriebenen Weise die Borsäure titrieren. Geringe Mengen Phosphoräure stören hierbei nicht. R. Lang.

Untersuchungen über die Extraktion der Oxinate von Aluminium und Kupfer führte E. Sudo[1] aus. Von den 8 in Betracht gezogenen Lösungsmitteln sind Benzol, Toluol und Xylol für beide Metalloxinate gut geeignet. Die Oxinate gehen bei einmaligem Ausschütteln quantitativ in die organisch Phase. Für die Ausschüttelung von Aluminiumoxinat ist Tetrachlorkohlenstoff den genannten Lösungsmitteln gleichwertig, während Chloroform zu niedrige Werte gibt. Bei Kupferoxinat erhält man mit Chloroform bei zweimaligem Ausschütteln gute Resultate. Mit Amylacetat, Benzylacetat, Amylalkohol ist die Ausschüttelung beider Oxinate sehr unvollständig. Wegen seines niedrigen Preises und der Leichtigkeit der Schichtentrennung beim Ausschütteln ist Benzol allen anderen Mitteln vorzuziehen. Aluminium kann im p_H-Bereich 4.6–9.6, Kupfer im p_H-Bereich 2.8–12.0 vollständig ausgeschüttelt werden. 4–40 μg Al, 2–30 μg Cu sind auf diesem Wege zu bestimmen. Man versetzt 0,5 ml der Metallsalzlösung mit Essigsäure-Acetatpuffer und 0,5 ml 2%iger Oxinlösung, bringt mit Wasser auf 50 ml und extrahiert mit 8 ml Benzol. Die Extinktion der benzolischen Lösung wird mit dem Pulfrich-Photometer unter Verwendung der Quecksilberlampe und des Filters Hg 436 gemessen. Die Eichkurven sind Gerade. A. Kurtenacker.

Der Nachweis von Indium gelingt, wie R. Vanossi[2] im Anschluß an frühere Untersuchungen[3] mitteilt, auf Grund der Extrahierbarkeit des Jodides mit Äthylacetat. Der Nachweis für Indium verläuft über folgende Arbeitsgänge. 1. Abtrennung der Hauptmenge der Begleitelemente aus der vorliegenden Mischung durch Destillation in saurer Lösung. 2. Extraktion der Jodide von Indium und anderen Elementen mit Äthylacetat. 3. Extraktion des hergestellten Indiumbromides (gegebenenfalls auch der Bromide der beigemengten Elemente) mit Äthyläther. 4. Extraktion der Dithizonverbindung von Indium mit Chloroform und schließlich 5. Identifikation des Indiums nach bekannten Methoden. Der Nachweis des Indiums gelingt auf diesem Wege neben der 10000–20000fachen Menge anderer Elemente. Von den bisher für den Nachweis von Indium mitgeteilten Methoden erlaubte keine mit Ausnahme der spektrographischen die Identifizierung von Indium in diesen Mischungsverhältnissen. Die Methodik wird eingehend beschrieben.
E. Baertich.

Blei. Ph. W. West und J. K. Carlton[4] stellten Versuche über die *Isolierung von Blei durch Extraktion des Jodides mit organischen Lösungsmitteln* an. Zur Extraktion eignen sich besonders Ketone und unter diesen erwies sich *Methylisopropylketon* als das geeignetste. Es bildet keine Emulsionen, ist mit Wasser nur beschränkt mischbar und die Mischbarkeit wird durch starke Elektrolyte, wie Kaliumjodid, Ammoniumrhodanid und Salzsäure weiter beträchtlich herabgesetzt. Man extrahiert PbJ_2 am besten aus Lösungen, die 5 Vol% konz. Salzsäure und mindestens 10000mal so viel Kaliumjodid als Blei enthalten. Außer Bleijodid lösen sich auch die

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A. 4, 268 (1952). Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals.

[2] An. Asoc. Quím. Argent. 38, 363 (1950). Fac. de Ciencias Exactas, Fis. Natur., Buenos Aires.

[3] An. Asoc. Quím. Argent. 38, 117 (1950); vgl. diese Z. 138, 211 (1953).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 6, 406 (1952). Louisiana State Univ., Baton Rouge, Louisiana (USA).

Jodide anderer Metalle in dem organischen Lösungsmittel. Von diesen Metallen können vor dem Jodidzusatz Fe, Cu, Zn, Hg, Au, Pd als Rhodanide, Sb und Sn als Chloride mit Methylisopropylketon quantitativ ausgeschüttelt werden. Blei wird unter diesen Umständen nicht extrahiert. *Ausführung.* Man versetzt die zu prüfende Lösung mit 1 ml gesättigter NH_4SCN-Lösung und so viel Salzsäure, daß die Lösung 5 Vol% konz. Säure enthält. Nach Ausschütteln mit Methylisopropylketon (mit 1:20 verdünnter Salzsäure gesättigt) und Entfernen der organischen Phase gibt man 1 ml gesättigter KJ-Lösung zu und schüttelt das Blei mit neuen 5 ml Methylisopropylketon aus. Von allen Metallen gehen mit dem Blei nur Cd und Ru in die organische Phase über. Das Verfahren ist wegen seiner hohen Selektivität für analytische Zwecke geeignet. H. Pohl.

Die Oxydation von dreiwertigem Arsen durch fünfwertiges Vanadin hat Gh. Gaudefroy[1] zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht, da die bisherigen Literaturangaben sehr widersprechend sind. Es ließ sich zeigen, daß die Reaktion immer quantitativ gestaltet werden kann, wenn sich das Oxydationsmittel im Überschuß gegenüber der arsenigen Säure befindet. Begünstigend wirken die Erhöhung der Acidität der Lösung, die Anwesenheit von Phosphorsäure und die Steigerung der Temperatur. Neu wurde gefunden, daß außerdem Jod einen deutlich katalytischen Einfluß ausübt, so daß es möglich wurde, ein Verfahren zu entwickeln, um mit einer eingestellten Vanadium(V)-Lösung volumetrisch *Arsen(III) quantitativ zu bestimmen.* H. Zellner.

Selen, Tellur. H. Gotô und Y. Kakita[2] untersuchten die Fällung von *Selen und Tellur* durch gasförmiges SO_2 in Lösungen, die außer Salzsäure auch Perchlorsäure enthielten, weil die letzte Säure häufig benutzt wird, um in den Lösungen vorhandene Salpetersäure auszutreiben. Die Fällungsversuche wurden in einem Gesamtflüssigkeitvolumen von 100 ml in Anwesenheit von 5 ml 12 n $HClO_4$ ausgeführt. Es ergab sich, daß das Tellur quantitativ fällt, wenn die Lösung in Bezug auf Salzsäure mindestens 2 n und höchstens 4 n ist. In 8 n Salzsäure unterbleibt die Fällung vollständig. Für die quantitative Selenabscheidung muß die Flüssigkeit wenigstens 6 n salzsauer sein; die Fällung bleibt bis wenigstens 9,5 n Salzsäure vollständig. *Se-Te-Trennung.* Man löst die Probe in 5 ml 60%iger $HClO_4$ (gegebenenfalls unter Zusatz von HNO_3), verdampft bis zur Entwicklung von Perchlorsäuredämpfen, kühlt und macht 8,5–9,5 n salzsauer. Dann leitet man mindestens 15 min lang SO_2 durch die Lösung, filtriert das abgeschiedene Selen in einen Filtertiegel, wäscht zunächst einige Male mit etwa 9 n Salzsäurelösung, dann mit heißem Wasser, trocknet bei 100–105° C und wägt als Element. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden nunmehr auf die Salzsäurekonzentration 2–4 n gebracht und bis fast zum Sieden erhitzt. Bei neuem Durchleiten von SO_2 fällt jetzt das Tellur, das nach dem Waschen und Trocknen bei 100–105° C zur Wägung gebracht wird.

In einer zweiten Veröffentlichung berichten H. Gotô und T. Ogawa[3] über Versuche, bei welchen die Perchlorsäure unter sonst gleichen Bedingungen bei der Fällung durch die handlichere Schwefelsäure ersetzt wurde. In 100 ml Flüssigkeit bei Anwesenheit von 5 ml konzentrierter Schwefelsäure soll die Lösung für die Selenabscheidung 9 n salzsauer, für die Tellurgewinnung 2 n salzsauer sein. Man verfährt im übrigen wie oben geschildert. Die Ergebnisse sind ebenfalls gut.

W. Gottwald.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **324**, 1171 (1952).

[2] Sci. Rep., Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **4**, 28 (1952); Inst. f. Eisen, Stahl u. Metalle.

[3] Sci. Rep., Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **4**, 121 (1952).

Um Selen aus Selenitlösungen quantitativ in der metallischen Modifikation abzuscheiden und zu bestimmen, verwendet J. FIDLER[1] überschüssige Glucose in schwach alkalischer Lösung. In stärker alkalischer oder neutraler Lösung ist die Selenausscheidung unvollständig. Zu 10 ml der gegen Methylorange neutralen Selenitlösung fügt man 25 ml Glucoselösung (300 g Glucose im Liter enthaltend) und 2 ml 10%iger Kaliumcarbonatlösung und erwärmt 3 Std am Wasserbad. Dann säuert man mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure an, verdünnt mit 150 ml heißem Wasser, läßt das Selen sich absetzen, filtriert hernach, wäscht zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther, trocknet bei 105° C und wägt.

Die jodometrische Bestimmung von seleniger Säure beruht wie bekannt auf dem Vorgang

$$H_2SeO_3 + 4\,HJ = Se + 2\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Das Jod wird titriert. G. S. DESHMUKH und B. R. SANI[2] verwenden zu dieser Titration Arsenitlösung. Das gleichzeitig mit Jod ausgeschiedene Selen wird durch Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff in Lösung gehalten. Man fügt zur Lösung der selenigen Säure 5—10 ml CCl_4 oder CS_2, 10 ml 4 n Salzsäure und schließlich 10—15 ml 20%ige KJ-Lösung unter ständigem Umschwenken. Dann kühlt man 10 min lang in einer Kochsalz-Eismischung, fügt 80—90 ml wäßriger Boraxpufferlösung (sie enthält in 500 ml 40 g Borax und 20 g Borsäure) zur Probelösung und titriert mit 0,1 n bicarbonatalkalischer As_2O_3-Lösung. Als Indicator dient Stärkelösung. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Thiosulfatmethode.

Die Titration von vierwertigem Tellur mit Thiosulfat gelingt nach R. A. JOHNSON und D. R. FREDRICKSON[3] unter folgenden Bedingungen. Tellurige Säure, die mit Thiosulfat zu langsam reagiert, ist mittels Kaliumjodid in den Jodotellurit-Komplex TeJ_6^{--} überzuführen. Dieser reagiert in saurer Lösung rasch mit Thiosulfat unter Bildung von Telluropentathionat gemäß der Gleichung

$$TeJ_6^{--} + 4\,S_2O_3^{--} + 6\,J^- + Te(S_2O_3)_2^{--} + S_4O_6^{--}.$$

Telluropentathionat, das nach O. FOSS[4] als Thiosulfato-Komplex von positiv II-wertigem Tellur aufzufassen ist, unterliegt leicht der Hydrolyse und dismutiert sich dann zu Te^0 und Te^{IV} gemäß den Gleichungen

$$Te(S_2O_3)_2^{--} + 2\,H_2O = Te(OH)_2 + 2\,H^+ + 2\,S_2O_3^{--}$$
$$2\,Te(OH)_2 = Te + H_2TeO_3 + H_2O.$$

Diese störenden Folgereaktionen verhindert man durch überschüssiges Thiosulfat, das den Komplex $Te(S_2O_3)_2^{--}$ stabilisiert. Das überschüssige Thiosulfat ist potentiometrisch mit Jodlösung zurückzutitrieren. Stärke gibt keinen befriedigenden Endpunkt. — Arbeitsvorschrift. Die Lösung von telluriger Säure, die etwa 1—100 mg Tellur enthält, bringt man auf ein Volumen von 40—50 ml und eine Säurekonzentration von 0,15 n bis 0,5 n. Man fügt überschüssige eingestellte Thiosulfatlösung und dann 10 ml frisch bereitete 1 n Kaliumjodidlösung zu, läßt 3—5 min stehen und titriert potentiometrisch mit Jodlösung zurück. Die Beleganalysen zeigen bei 1 bis 10 mg Te relative Fehler zwischen +7 und −6‰ und bei 15—90 mg Te solche zwischen +3 und −2‰. Enthält die Probe auch Selen, so ergibt die Methode die Summe von Selen und Tellur. Durch potentiometrische Titration mit Thiosulfat nach K. SOMEYA[5] erhält man Selen allein und damit durch Differenzbildung auch Tellur. R. LANG.

[1] Chem. Listy **46**, 221 (1952) [Tschechisch]. Staatliches Gesundheitsamt in Prag.
[2] Analyst (London) **77**, 272 (1925). Benares Hindu Univ., Benares, India.
[3] Analyt. Chemistry **24**, 866 (1952). Univ. of Illinois, Urbana, Ill.
[4] Acta chem. scand. **3**, 708 (1949).
[5] Z. anorg. allg. Chem. **187**, 337 (1930); vgl. diese Z. **85**, 284 (1931).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Einen Mikronachweis von Kohlenstoff in freier oder gebundener Form gibt L. P. Pepkowitz[1] in Anlehnung an die Methode von Emich[2] an. Er wendet die in Abb. 1 dargestellte Apparatur an. Das Verbrennungs-T-Rohr besteht aus 4 mm starkem Borosilicatglas und ist bei *A* zu einer Capillare ausgezogen. Nach Zusammensetzen der Apparatur wird Sauerstoff an der bezeichneten Stelle eingeleitet und das Verbrennungsrohr wird schwach erhitzt, um allen etwa vorhandenen Kohlenstoff zu entfernen. Nach Abstellen des Gasstroms wird bei *A* ein Tropfen frisch bereiteter gesättigter Bariumhydroxydlösung angesaugt und die Capillare mittels Mikroflamme abgeschmolzen. Nach Wiederanstellen des Sauerstoffstroms wird bei *B* abgeschmolzen, der Stopfen *E* entfernt, die Probe mittels einer Capillare an den Punkt *C* gebracht. Schließlich wird auch bei *D* abgeschmolzen. Bei jedem Abschmelzen wird sorgfältig darauf geachtet, daß kein CO_2 von der Flamme ins T-Rohr eindringt. Die Probe wird auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach einigen Minuten bilden sich bei Anwesenheit von Kohlenstoff auf dem Meniskus der Bariumhydroxydlösung Kriställchen von $BaCO_3$. Bei Gegenwart von Halogen oder Schwefel wird der Probe etwas Bleichromat zugesetzt und im übrigen genau so verfahren. Wenn der Kohlenstoff in Form von anorganischem Carbonat vorliegt, ist das Sauerstoffeinführungssystem nicht erforderlich: Bariumhydroxyd wird ebenso angesaugt und die Capillare abgeschmolzen, die Probe und 1 Tropfen 6 n Salzsäure werden bei *D* so eingeführt, daß sie sich nicht berühren; darauf wird bei *D* und schließlich bei *B* abgeschmolzen; Säure und Substanz werden in Berührung gebracht und das nachzuweisende CO_2, wenn nötig unter schwachem Erwärmen, frei gemacht. Es lassen sich so einige Zehntel Mikrogramm Kohlenstoff nachweisen. W. Dewald.

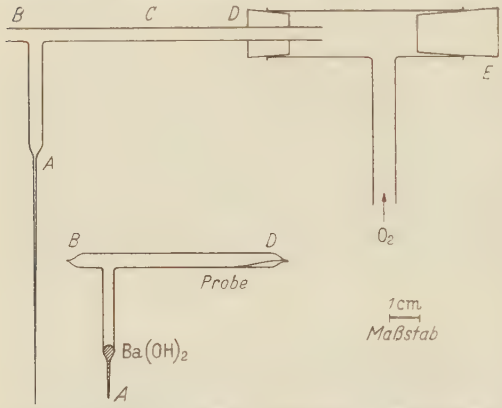


Abb. 1. Apparat zum Mikronachweis von Kohlenstoff nach Pepkowitz.

Die automatische Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung in Stickstoff nach J. B. Niederl und B. Whitman[3] wurde von G. Mangeney[4] zu einem im industriellen und mikroanalytischen Laboratorium verwendbaren Verfahren ausgearbeitet. Das Verbrennungsrohr mit Rückspülungssystem der empfohlenen Apparatur ist schematisch in Abb. 2 wiedergegeben. In der Originalarbeit sind noch der Stickstoffgrobregler, die Stickstoffreinigung, der Stickstoffeinregler, das Kompensationssystem, verschiedene Einzelteile und die Ofen-

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1716 (1951). General Electric Co., Schenectady, N. Y.

[2] Emich, F., und F. Schneider: „Microchemical Laboratory Manual", John Wiley & Sons, New York, 1932.

[3] Mikrochemie **11**, 274 (1932); vgl. diese Z. **100**, 424 (1935).

[4] Bull. Soc. chim. France **1951**, 809. Comp. Française des Matières Colorantes, Usine de Villers-St.-Paul (Oise).

konstruktionen behandelt. Die Einwaagen erfordern, je nachdem, ob feste, pastöse oder ölige bzw. flüssige Substanzen vorliegen, verschiedene Maßnahmen. Im ersten Falle wird eine an einem Ende geschlossene Pyrexglasröhre von 40 mm Länge, 5 mm äußerem und 3 mm innerem Durchmesser mit einer 2—3 mm-Schicht von Kaliumchlorat (ca. 15—20 mg) versehen. Auf diese wird eine 10—11 mm-Schicht von geglühtem Gooch-Asbest aufgehäuft und dann, 8 mm hoch, das bei 750° C geglühte Oxydationsgemisch, bestehend aus 6 Teilen CuO-Pulver, 2 Teilen Ceriumoxyd und 2,5 Teilen Bleichromatpulver. Nach der Wägung führt man mit einem Mikrospatel die Substanz ein. Hierauf bedeckt man mit einer 8—9 mm-Schicht Oxydationsgemisch und verschließt, nach dem Zurückwägen, mit einem 4—5 mm-Propfen aus ausgeglühtem Asbest. Handelt es sich um pulverige Proben, so schüttelt man die Röhre horizontal, um möglichst gute Vermischung zu erreichen. Dann wird der

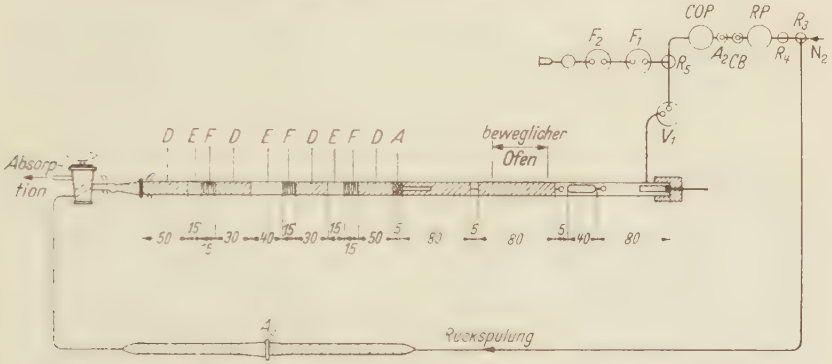


Abb. 2. Schema der Verbrennungsröhre und der Rückspülung nach MANGENEY.
A Asbest, A_1 BOETIUS-Röhre (N_2-Reinigung), A_2 BOETIUS-Röhre (N_2-Reinigung der Rückspülung *CB* Blasenzähler, *COP* N_2-Sicherheitsvorratsgefäß, *D* CuO (Drahtform), *E* Cu-Rolle, *F* Ag-Bimsstein, F_1 und F_2 Blasenzähler, R_3 und R_5 Dreiwegehähne, R_4 Zweiwegehahn, *RP* Druckregler nach PREGL-ROTH, V_1 erstes Kompensationsgefäß.

Asbestpropfen bis an das Gemisch nachgeschoben und auf etwa 2 mm Dicke zusammengedrückt. In den leeren Raum darüber schiebt man eine kleine Cu-Drahtnetzrolle (5 mm lang). Bei pastösen und öligen Substanzen schüttelt man nicht, verfährt aber wie vorhin angegeben. Für flüssige und leicht flüchtige Substanzen verwendet man 40 mm lange Pyrex-Röhren, die an der geschlossenen Seite einen äußeren Durchmesser von 4 mm über 15 mm Länge aufweisen (Teil A). Hieran schließt ein 20 mm langer verengter Teil B (2,5 mm), dem dann ein Teil C mit 4 mm äußerem Durchmesser folgt. Die Wandstärke beträgt 0,5 mm. In A werden ca. 20 mg Kaliumchlorat untergebracht und mit geglühtem Asbest eingeschlossen. Zur Einführung der Flüssigkeiten bedient man sich Capillarpipetten, die aus 3—4 mm starken und 100 mm langen Röhren gezogen werden. Man schneidet die Capillaren am Ausziehkegel ab und verschmilzt sie dort. 20 mm hiervon entfernt schneidet man die andere Capillarenspitze ab und verengt 4,5—5 cm vom zugeschmolzenen Ende in der Flamme den erweiterten Teil auf einen inneren Durchmesser von ca. 0,5 mm. Von der verengten Stelle bis zum zugeschmolzenen Ende erwärmt man die Pipette mit dem Mikrobrenner und taucht sie in die Probe ein, die so aufgenommen wird. Durch die Handwärme bringt man die Flüssigkeit tropfenweise in die gewogene vorbereitete Substanzröhre und schmilzt sie einige Millimeter unterhalb von Teil C zu. Die bei der Verbrennung einzuhaltende Arbeitsweise, die sich in allen Einzelheiten nicht zur Wiedergabe eignet, unterscheidet sich nur wenig von der üblichen Methodik. H. FREYTAG.

Die Automatik eines Verbrennungsofens zur C-H-Bestimmung verbesserte Sh. SAKAMOTO[1] durch Anbringen der in Abb. 3 wiedergegebenen einfachen Vorrichtung, die der Bewegung des Ofens Stetigkeit verleiht. H. FREYTAG.

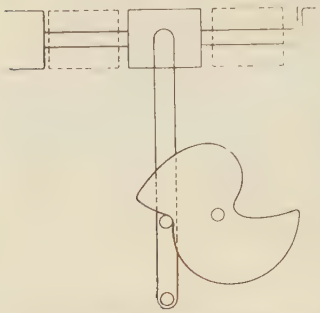


Abb. 3. Fortbewegungsvorrichtung zur automatischen Verbrennung nach S. SAKAMOTO.

Die Verwendung von Absorptionsröhren aus korrosionsfestem Stahl zur Halbmikro-C-H-Verbrennung war Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von J. A. KUCK und M. ARNOLD[2]. Der Vergleich dieser Röhrchen mit solchen aus Glas ergab bei statistischer Auswertung einer großen Zahl von Bestimmungen, daß die Genauigkeit durch Benutzung von Stahl nicht verbessert wird. Daraus wird geschlossen, daß die Grenze der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Verbrennungsverfahren weder auf elektrostatischen Störungen noch auf Unterschieden der Wasserhautdicke der Glasgeräte beruht. H. FREYTAG.

Eine Modifikation der Mikro-DUMAS-Methode beschreibt M. HIRAI[3]. Er beobachtete, daß die reversible Reaktion $2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO - O_2$ völlig nach links verschoben wird, wenn man das Verbrennungsgas durch eine auf 450—600° C erhitzte 4 cm-Schicht von Kupferoxyd mit einer Geschwindigkeit von 10 Blasen je Sekunde leitet. Man erhitzt das Gemisch von Substanz und CuO durch den beweglichen elektrischen Ofen auf 850° C, wobei es zu einer raschen Dissoziation von CO_2 kommt und der Stickstoff stickstoffhaltiger Verbindungen quantitativ zu N_2 reduziert oder oxydiert wird. Das Gas streicht dann durch die mit einem feststehenden Brenner auf 450—600° C erhitzte CuO-Schicht. Es ist so möglich, die Stickstoffbestimmung in halogenfreien Substanzen ohne Verwendung von reduziertem Kupfer auszuführen. Halogenhaltige Verbindungen erfordern jedoch reduziertes Kupfer.

Die zur Durchführung der Stickstoffbestimmung entwickelte einfache Apparatur beschreibt M. HIRAI[4] in einer anschließenden Arbeit. H. FREYTAG.

Eine weitere Verbesserung der Stickstoffbestimmung nach DUMAS beschreibt W. KIRSTEN[5]. Er beseitigt die durch Vermischen der Substanz mit Kupferoxyd verursachte Fehlerquelle, indem er in dem schon beschriebenen Gerät[6] eine Verbrennungsröhre verwendet, die kein CuO enthält (siehe Abb. 4). In A befindet sich Asbest, mit dem Hopcalit (B) festgehalten wird. Der Ofen C weist eine Temperatur von 100° C auf. D ist NiO und E metallisches Nickel. Der Ofen F wird auf 1000° C gebracht. G stellt eine Drahtnetzrolle aus rostfreiem Stahl dar, die mit NiO gefüllt in die Röhre eingeschoben wird, während CO_2 in entgegengesetzter Richtung

[1] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 509 (1952); [Japanisch]. Univ. Tokyo. Nach der engl. Zus.fass. ref.

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 521 (1951). Amer. Cyanamid Comp., Stamford, Connecticut.

[3] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 511 (1952) [Japanisch]; nach der engl. Zus.fass. referiert. Takamine Res. Lab., Sankyo Co., Ltd.

[4] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 515 (1952).

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 245 (1952). Univ. Uppsala, Schweden.

[6] W. KIRSTEN, Analyt. Chemistry **19**, 925 (1947); **22**, 358 (1950); vgl. diese Z. **137**, 43 (1952).

durchstromt. Das Pt-Schiffchen H mit der Probe wird eingeführt und nach beendeter Durchspülung wird die Verbindung bei K geschlossen und das Rohr mit dem Nitrometer verbunden. Der CO_2-Strom besitzt eine Geschwindigkeit von

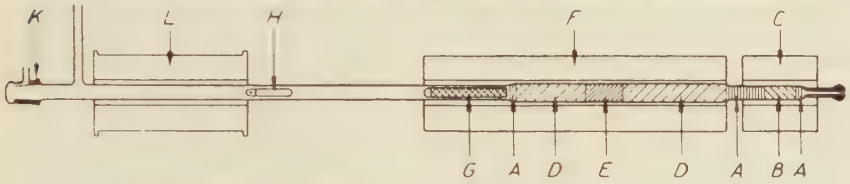


Abb. 4. Verbrennungsrohr zur Stickstoffbestimmung nach KIRSTEN.

10 ml/min. Der auf 1050° C eingestellte Ofen L wird hierauf in Bewegung gesetzt. Weiter verfährt man wie üblich. Nach dieser Methode lassen sich auch schwer verbrennliche Substanzen leicht analysieren. Die Genauigkeit liegt außerordentlich hoch, etwa bei 0,05%, bei Einwaagen von 0,5 und 1 mg. H. FREYTAG.

Eine neue Mikro-Stickstoffbestimmungsmethode in organischen Verbindungen gibt W. C. ALFORD[1] an. Das Verfahren ist eine Kombination der Verbrennungsmethode im Sauerstoffstrom mit der DUMAS-Methode. Die Verbrennungsprodukte im Sauerstoff werden über Kupferoxyd und Platin bei 725° C geleitet; der Sauerstoff wird dann durch glühendes Kupfer absorbiert und der Stickstoff wird mit CO_2 in das Nitrometer übergetrieben, wo er über Kalilauge aufgefangen und wie üblich gemessen wird. Das Verfahren ist für sämtliche Arten von N-haltigen Verbindungen geeignet. Auch schwer zu verbrennende Verbindungen, wie Pyrimidine, Pteridine, Triazole, Bezimidazole, Pyridine, Indole usw. lassen sich mit gleicher Leichtigkeit und Genauigkeit analysieren. Die Standardabweichung der Differenzen zwischen

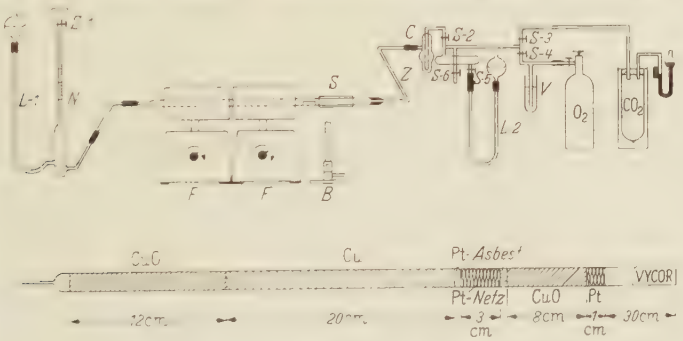


Abb. 5. Stickstoffbestimmungsapparat nach ALFORD.

gefundenen und theoretischen Werten beträgt 0,112%. Bei normaler Fehlerverteilung und dieser Abweichung entspricht die Genauigkeit von 99,3% aller Bestimmungen ± 0,3%.

Die benutzte Apparatur ist aus Abb. 5 ersichtlich. Sie besteht aus einem CO_2-Erzeuger, einer mit Sicherheitsventil *H* versehenen DEWAR-Flasche, in welcher CO_2 aus Trockeneis entwickelt wird. Eine Stahlflasche mittlerer Größe (20 Kubikfuß) für Sauerstoff (für klinischen Gebrauch) enthält den aus auf 240° C erhitztem $KMnO_4$ entwickelten Sauerstoff. Den Gasometer bildet ein 25 mm-Reagensglas

[1] Analyt. Chemistry **24**, 881 (1952). Nat. Inst. Health, Bethesda, Md. (USA).

von 50 ml Inhalt. Es ist an den mit Butylphthalat gefüllten Blasenzähler C angeschmolzen. Die Verbrennungsröhre ist aus Vycor-Glas (Nr. 790), ihre Ausmaße und ihre Füllung sind aus Abb. 5 zu entnehmen. F sind die Mikroverbrennungsöfen (Fischer Scientific Co. 20—286), N ist das Nitrometer nach J. B. Niederl und V. Niederl[1]. Sämtliche Verbindungsröhren besitzen einen inneren Durchmesser von 2 mm. Die Verbindungen werden durch Butylschläuche, mit Glycerin geschmiert, hergestellt. Zur Ausführung einer Analyse werden beide Öfen auf 700° C vorerhitzt, während durch die Verbrennungsröhre CO_2 mit 2—3 Blasen/sec strömt. Die in einem Pt-Schiffchen befindliche Einwaage, etwa 0,35—0,55 mg N entsprechend, wird bis 5 cm vor den Ofen eingeschoben. Man läßt nun CO_2 mit einer Geschwindigkeit von 6—10 Blasen/sec 10 min lang zur Verdrängung der Luft durchströmen. Dann schließt man das Nitrometer N an, dessen Birne L_1 zunächst auf dem Tisch liegt und dessen Hahn S_1 geöffnet ist. Nach einigen Sekunden hebt man L_1, bis das Nitrometerrohr vollständig und der Trichter zur Hälfte mit der Sperrflüssigkeit (50%iger Kalilauge) gefüllt ist. Dann schließt man S_1 und befestigt die Birne in einem Halter so, daß das Niveau auf die 0,3 ml-Marke des Nitrometers zu stehen kommt. Man führt die Mikroblasenprobe durch: eine Blase muß 30 sec zum Aufsteigen erfordern. Nun läßt man bei geschlossenen Hähnen S_2 und S_3 in den zunächst mit Quecksilber gefüllten Gasometer Sauerstoff aus dem Stahlzylinder einströmen. Man verdrängt dann den Sauerstoff durch Heben von L_2 und Öffnen von S_5 ins Freie und wiederholt die Füllung, um sicher alle Reste von Luft zu entfernen. Nun hebt man L_2 und läßt durch S_2 etwa 20 ml O_2 ziemlich rasch in die Verbrennungsröhre einströmen. Hierauf hebt man L_1, wodurch kein Gas mehr aus dem Nitrometer entweichen kann. Bis zur Beendung der Analyse bleibt L_1 gerade so gesenkt, daß nur der nötige Gasstrom durchgeht. Die Gasgeschwindigkeit wird mit S_2 auf 2—3 Blasen/sec reduziert und die Probe mit voller Bunsenflamme wie bei der C-H-Bestimmung nach Niederl[1] verbrannt. Das Nichrom-Drahtnetz schützt die Röhre vor der direkten Flamme. Die erste Verbrennung erfordert etwa 7 min, die zweite etwa 5 min. Bei schwer verbrennlichen Substanzen sind die Zeiten länger. S_6 wird geschlossen, S_3 geöffnet, um die Apparatur mit CO_2 auszuspülen; die Geschwindigkeit wird mit S_2 geregelt. Sie soll 4—6 Blasen/sec betragen und nach 8—10 min sollen Mikroblasen auftreten[2]. Das Nitrometer wird von der Verbrennungsröhre getrennt. Während noch CO_2 durchströmt, wird das Schiffchen herausgenommen und es kann eine neue Bestimmung begonnen werden. Nach 10 min wird das Gasvolumen abgelesen und an dem Volumen wird die übliche Korrektur angebracht. Eine Analyse dauert 40—45 min. 10 Proben können binnen 8 Std ohne Schwierigkeiten analysiert werden. H. Freytag.

Für die Kjeldahl-Mikroanalyse beschreibt W. Kirsten[3] einen Destillationsapparat, der ein besonders schnelles und genaues Arbeiten gestattet. Mit Hilfe des mit regulierbarer elektrischer Heizung versehenen Dampferzeugers A (Abb. 6) aus Kupfer, der außen mit Nickel und innen mit Zinn plattiert ist, dampft man zunächst die geschlossene Destillationsapparatur aus und dreht dann den Dreiwege-Hahn G so, daß der Dampf durch J abströmen kann. Der Stopfen E am oberen Ende der Destillationsröhre sowie die untere Abflußröhre mit Klemme D sind geöffnet. Unter den Kühler C wird die der Höhe nach verstellbare Vorlage I geschoben. Dann führt man die zu untersuchende Probe und danach die Natronlauge

[1] „Micromethods of Quantitative Organic Analysis". 2. Aufl. John Wiley & Sons. New York. S. 79.

[2] Vgl. Pregl-Grant: „Quantitative Organic Microanalysis". Blakiston Co., Philadelphia 1946. S. 63.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1075 (1952). Univ. Uppsala, Schweden.

durch E ein, schließt E und füllt den Trichter mit Wasser. Nach Schließen von D leitet man bei entsprechender Hahnstellung G Dampf durch den Destillationskolben. Die Destillation ist in 5 min beendet. Man entfernt dann die Vorlage I, dreht G so, daß der Dampf durch J abströmt und öffnet E, wodurch in wenigen Sekunden die gesamte Flüssigkeit aus K in den Destillationskolben L gesaugt und K gleichzeitig durch das im Trichter vorhandene Wasser nachgewaschen wird. Man läßt hierauf die Flüssigkeit aus L durch D abfließen, schließt eine neue Vorlage an und kann sofort mit einer weiteren Destillation beginnen. Schliff N und Hahn G sind sorgfältig mit Siliconfett zu schmieren. H. ZELLNER.

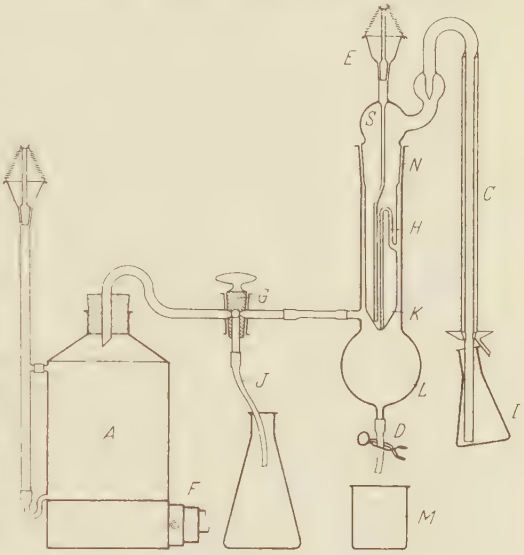


Abb. 6.

Eine rasche Mikrobestimmung des Stickstoffs in organischem Material gelingt H. W. HARVEY[1] durch Umsetzung des bei nasser Veraschung entstandenen Ammoniumsulfats mit einem Überschuß von Natriumhypobromit und jodometrischer Rücktitration des überschüssigen Hypobromits. Die Reaktion zwischen Hypobromit und Ammoniak verläuft bei Raumtemperatur rasch und vollständig bei p_H 8,5—9,5 in Gegenwart eines 10%igen Hypobromitüberschusses. Die Bestimmung wird gestört durch Gegenwart von Nitrit oder von Kupfer und anderen Schwermetallen, die entweder Ammoniak zersetzen oder bei späterem Zusatz von Jodid dieses oxydieren. Ebenso führt ein Unterschuß von Hypobromit zu Fehlern. *Ausführung*: Das zu untersuchende organische Material wird in Mikro-KJELDAHL-Kolben mit 0.2 ml stickstofffreier Verbrennungssäure (konz. H_2SO_4, mit dem gleichen Volumen 0,4%iger Mercurichloridlösung verdünnt) und darauf mit 2 Tropfen einer stickstofffreien 30%igen Wasserstoffperoxydlösung versetzt und das Gemisch gleichmäßig vorsichtig erhitzt, bis alle Feuchtigkeit und überschüssiges Peroxyd ausgetrieben sind. Dies geschieht am besten in einem Ofen aus Kupferblech (Luftbad), in dem alle Analysenproben zugleich behandelt werden. Darauf wird die Temperatur auf 340° C bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen gesteigert. Heterocyclische Stickstoffverbindungen benötigen mehr als 15 min Erhitzungsdauer. Nach dem Abkühlen werden etwa 2 ml Wasser zugesetzt. Nach Zugeben einer genau gemessenen Menge einer etwa 0,02 n Natriumhypobromitlösung, wobei Brom freigemacht wird, wird das Gemisch mit einer ausgekochten Lösung von 40 g KOH und 6 g Borsäure in 100 ml Wasser auf blaue Farbreaktion mit Thymolblau oder schwachblaue Färbung mit Thymolphthalein gepuffert; das nötige Volumen an Pufferlösung wird in 0,2 ml der Lösung vorbestimmt. Bei Zweifeln, ob ein Hypobromitüberschuß vorliegt, wird eine weitere Menge dieser Lösung zu einer Parallelprobe zugesetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ min Reaktionszeit werden zu jeder Probe 3 Tropfen einer 50%igen Kaliumjodidlösung und 1 ml Essigsäure (2:1) zugesetzt. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,002 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurücktitriert. Je 1 ml

[1] Analyst (London) **76**. 657 (1951). Marine Biol. Assoc., Plymouth.

dieser Lösung entspricht 9,33 μg Stickstoff. Mit Hilfe identisch behandelter Blindproben wird der Blindwert der Chemikalien bestimmt und zur Berechnung der Analysen herangezogen. Der Blindwert wird über Tage hinaus unverändert gehalten, wenn man die Reagenslösungen in ammoniakfreiem Raum aufbewahrt. G. Peukert.

Eine neue Methode der quantitativen Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen wird von P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova[1] beschrieben. Die Bestimmung beruht darauf, daß man den Stickstoff durch Erhitzen der Verbindungen mit Magnesium in H_2-Atmosphäre in Magnesiumnitrid überführt und dieses mit Wasser unter Ammoniakbildung zersetzt. — Man bringt in ein 15—16 cm langes Reagensglas (Abb. 7) 0,1000 bis 0,1500 g Substanz, überdeckt sie mit einer 1,5—2 cm starken Schicht von Magnesiumpulver, führt ein Glasrohr (*a*) bis zur Magnesiumschicht ein und füllt dann das ganze Glas mit Magnesium. Das Rohr *a* läuft durch ein kurzes im Korken befindliches Glasrohr *b*. Man verbindet *a* mit einem Kippschen Apparat und leitet zur Verdrängung der Luft 10—15 min H_2 ein. Danach wird *a* herausgezogen, *b* mit einem verschlossenen Gummischlauch versehen und durch leichtes Schütteln des Reagensglases die Substanz mit Magnesiumpulver vermischt. Man bringt das Glas in einen elektrischen Ofen und erhitzt 25—30 min bei 600—650° C. Das sich entwickelnde Gas wird unter Wasser in einem Glaszylinder aufgefangen. Die Stärke der Gasentwicklung dient zur Kontrolle der Erhitzungsgeschwindigkeit. Nach dem Abkühlen wird das Glas zerschlagen und in einen 0,5—0,8 l-Rundkolben übergeführt. Man übergießt zur Zersetzung von Magnesiumnitrid in CO_2-Atmosphäre mit 20—25 ml 10%iger Schwefelsäure, gibt starke Lauge im Überschuß zu und destilliert NH_3 in 30—35 min in titrierte 0,1 n Salz- oder Schwefelsäure. Der Säureüberschuß wird mit 0,1 n Lauge zurücktitriert. Dauer der Analyse 1,5 Std. Genauigkeit 0,2—0,3%. Da Magnesium unter den angeführten Bedingungen auch leicht mit Halogenen und Schwefel reagiert, können *gleichzeitig in einer Einwaage N, S und Halogen bestimmt werden.* A. Trofimow.

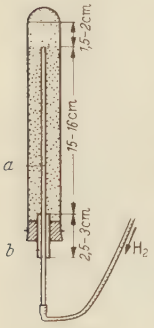


Abb. 7.

Die Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen durch isotopische Elementaranalyse kann nach Mitteilung von A. V. Grosse und A. D. Kirshenbaum[2] jetzt mit erhöhter Genauigkeit durchgeführt werden, da schwerer Sauerstoff in dem Konzentrationsbereich 5—10 Atom% zu haben ist gegenüber nur 1,2 Atom% zur Zeit der Entwicklung der Methode von A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum[3]. Das Verhältnis der beiden Isotopen kann mit Hilfe des Nier-Consolidated-Massenspektrometers auf 6 Dezimalstellen genau gemessen werden. Der Prozentgehalt an Sauerstoff in einer Probe mit dem Gewicht *a*, der eine Gewichtsmenge *b* Sauerstoff zugesetzt ist und die *m* Atom% überschüssigen ^{18}O enthält, berechnet sich nach

$$\%\,O = \frac{b \times (m-n)}{a \times n} \times 100,$$

wenn *n* der Atom%-Überschuß an ^{18}O in der Mischung nach der Einstellung des Hochtemperaturgleichgewichtes in einer Platinröhre ist. Die Fehlergrenze der Sauerstoffbestimmung beträgt im Mittel 0,74% des Sauerstoffgehaltes der Analysenprobe. J. Rasch.

[1] Ž. anal. Chim. **7**, 112 (1952) [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **24**, 584 (1952). Temple Univ. Philadelphia, Pa.

[3] J. Amer. chem. Soc. **68**, 2119 (1946); Analyt. Chemistry **21**, 386 (1949); vgl. diese Z. **131**, 380 (1950).

Zur Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen eignet sich nach G. KAINZ und A. RESCH[1] das bereits früher[2] beschriebene *Aufschlußverfahren mit metallischem Kalium*. Die Titration des entstandenen Halogen-Ions erfolgt argentometrisch nach VOLHARD[3]. Die beim Aufschluß entstandene Kohle muß vor dem Abfiltrieren durch Behandeln mit Wasserstoffperoxyd oder einfacher mit Eisen(III)-salz inaktiviert werden, da sie sonst beträchtliche Mengen Silber-Ion bindet. Das Verfahren liefert auf $\pm$ 0,2% genaue Werte. — *Ausführung.* Man schließt für die Chlorbestimmung etwa 4 mg, für die Brombestimmung etwa 7 mg Substanz wie früher angegeben auf, wobei darauf zu achten ist, daß das Kaliummetall vor Benutzung von etwa anhängendem Paraffinöl durch Waschen mit Petroläther sorgfältig befreit wird. Nach dem Öffnen des Aufschlußröhrchens sprengt man den Teil oberhalb des Kaliumringes ab, behandelt die Aufschlußmasse mit 2 ml Methanol-Wasser (19:1) und gibt dann, um auch von der Kohle geschützte Kaliumreste zu zersetzen, noch 0,5 ml Wasser zu. Je nach Zusammensetzung der Analysen verfährt man weiter wie folgt: Ist die Substanz frei von Stickstoff und Schwefel, so säuert man die Lösung unmittelbar mit 2 ml Salpetersäure (1:2) an, setzt 10 Tropfen Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (40 g in 100 ml) und (je nach Halogengehalt) 5—10 ml 0,01 n $AgNO_3$-Lösung zu, kocht auf, filtriert unter Saugen und wäscht mit heißem Wasser. Zum Filtrieren dient ein Filtrierröhrchen, das über der Glasfritte eine 2 mm hohe Asbestschicht, darüber eine 1,5—2 cm hohe Seesandschicht und dann eine 5 mm hohe Watteschicht enthält. Das etwa 25—30 ml umfassende Filtrat versetzt man mit 2 ml Nitrobenzol und titriert den Silberüberschuß wie üblich mit 0,01 n NH_4SCN-Lösung zurück. Der Leerwert des Indicators (etwa 0,02 ml) ist bei der Berechnung zu berücksichtigen. — Enthält die Substanz Stickstoff, so wird der mit Methanol-Wasser zersetzte Aufschluß auf 10 ml verdünnt, nach Neutralisation gegen Phenolphthalein mit 0,5 ml Essigsäure übersäuert und das gebildete Cyanid durch kurzes Auskochen entfernt. — Bei Substanzen mit Schwefel kocht man nach Zersetzung des Aufschlusses und Zugabe von 2 ml H_2O den Alkohol aus, dann oxydiert man das Sulfid mit 10 Tropfen Perhydrol, dessen Überschuß man durch erneutes Kochen unter Mitwirkung der Aufschlußkohle zerstört. — Aus Substanzen mit Stickstoff und Schwefel wird zunächst der Stickstoff wie beschrieben als Cyanid entfernt, sodann die essigsaure Lösung mit 2 ml chloridfreier Lauge oder Ammoniak alkalisch gemacht, das Sulfid wieder mit Perhydrol oxydiert und in der angesäuerten Lösung der Halogengehalt wie oben ermittelt. A. HERRMANN.

Über den Reaktionsvorgang beim Aufschluß organischer Substanzen mit metallischem Kalium stellten G. KAINZ und A. RESCH[4] Untersuchungen an, hauptsächlich um den Stoff zu identifizieren, der die jodometrische Bestimmung von Schwefel und Halogenen in der Aufschlußlösung infolge Jodverbrauch stört. Das beim Aufschluß in reichlicher Menge entstehende Kaliumacetylid kann der störende Körper nicht sein, weil Kaliumacetylid unter den Versuchsbedingungen ebensowenig Jod bindet wie sein Hydrolyseprodukt, das Acetylen. Da der reduzierende Körper nicht extrahierbar, nicht mit Wasserdampf flüchtig, aber sehr

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 1 (1952). Univ. Wien.

[2] G. KAINZ, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **35**, 466 (1950); **38**, 124 (1951); vgl. diese Z. **134**, 378 (1952); **135**, 452 (1952).

[3] Die von J. GRODSKY [Analyt. Chemistry **21**, 1551 (1949); vgl. diese Z. **132**, 304 (1950)] empfohlene Titration mit Silbernitrat unter Verwendung von Dichlorfluorescein als Adsorptionsindicator bewährte sich in der stark salzhaltigen Lösung nicht.

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 75 (1952). Univ. Wien.

hitzebeständig ist, vermuten die Verf., daß es sich um feinstverteilte Kohle handle. Tatsächlich haben die Aufschlußlösungen viele Eigenschaften mit der auf anderem Wege gewonnenen kolloiden Kohle gemeinsam, z. B. nimmt die Reduktionswirkung beim Ansäuern hier wie dort beträchtlich ab. Wahrscheinlich entstehen dabei größere Aggregate, die weniger reaktionsfähig sind. Für den Kaliumaufschluß wird folgender Reaktionsvorgang angenommen: Kalium entzieht der organischen Substanz den Sauerstoff unter Freisetzen von elementarem Wasserstoff. Der Kohlenstoff wird zum Teil frei, zum Teil bildet er Kaliumacetylid und in stickstoffhaltigen Stoffen auch Kaliumcyanid. Schwefel und Halogene werden quantitativ in die Ionen der niedrigsten Wertigkeitsstufen übergeführt. Sie können nach den früher angegebenen Methoden bestimmt werden, bei denen die Störungen empirisch ausgeschaltet werden[1]. A. Herrmann.

Den Quarzröhrenverbrennungsapparat zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen nach W. Grote und H. Krekeler[2] verbesserten E. D. Peters, G. C. Rounds und E. J. Agazzi[3]. Das neue Gerät entspricht dem in Abb. 8 wiedergegebenen Schema. Die Verbrennungsluft wird durch die Apparatur mit einer Ge-

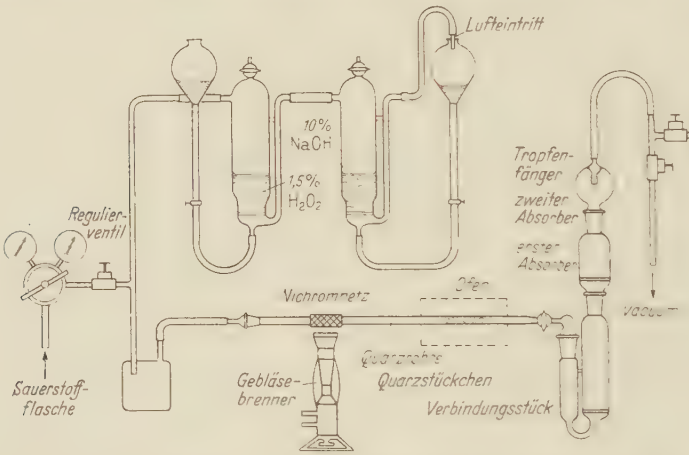


Abb. 8. Apparat zur Schwefel- und Halogenbestimmung nach Peters, Rounds u. Agazzi.

schwindigkeit von 3 l/min gesaugt. Zur Reinigung der Luft dienen 2 mit Sinterglasplatten versehene und mit 10%iger NaOH- bzw. 1,5%iger H_2O_2-Lösung beschickte Waschgefäße. Die aus durchsichtigem Quarz bestehende Verbrennungsröhre (525 mm lang, 15 mm innerer Ø) enthält auf einer Länge von 90 mm Quarzstäbchen zwischen 2 perforierten Quarzplatten. Die Verbrennungsröhre ist mittels eines Verbindungsstücks aus Borsilicatglas mit den Absorptionsgefäßen für Schwefel und Halogen verbunden. Der mit den Quarzstäbchen gefüllte Teil der Verbrennungsröhre wird mit regulierbarem elektrischen Ofen auf 950—1000° C erhitzt. Zum Erhitzen der Probe dient ein Gebläsebrenner, der stark genug sein muß.

[1] Vgl. W. Zimmermann, Mikrochemie **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950); G. Kainz, Mikrochemie **35**, 466 (1950); **38**, 124 (1951); G. Kainz und A. Resch, Mikrochemie **39**, 1 (1952); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951); **134**, 378 (1952); **135**, 452, 453 (1952); **138**, 285 (1953).

[2] Angew. Chem. **46**, 106 (1938).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 710 (1952). Shell Development Co. Emeryville, Calif.

um eine Innentemperatur der Röhre von 840° C während des Durchströmens der Luft zu erreichen. Die Einwaagen der Proben sollen 25—40 mg S oder 2—4 Milliäquivalenten Halogen entsprechen. Zur Verbrennung füllt man den ersten Absorber mit 30, den zweiten mit 10 ml Absorptionslösung, führt das Schiffchen mit der Einwaage bis zu 140—150 mm in die Röhre ein, verbindet mit der Luftzufuhr und verdampft langsam und gleichmäßig unter allmählichem Nachrücken des Brenners zum Schiffchen. Man stellt den Brenner dann unter dem Schiffchen auf volle Hitze ein und verbrennt die abgeschiedene Kohle vollständig durch Zuleiten von Sauerstoff. Nach der Verbrennung löst man die Verbindung zwischen Verbrennungsröhre und Endverbindungsstück und verschließt dessen runde Öffnung mit einem Glasstopfen. Das Vakuum beläßt man noch einige Sekunden, verschließt dann das Vakuumventil, öffnet den Hahn zur Außenluft und drückt dadurch die Lösung aus dem zweiten Absorber in den ersten hinein, wobei man nach Entfernen des Tropfenfängers mit Wasser nachspült. In halogenfreien Proben fängt man das bei der Verbrennung gebildete SO_2 in 1,5%iger H_2O_2-Lösung auf und titriert in Abwesenheit anderer säure- oder basenbildender Elemente (N, P) die Schwefelsäure direkt im Absorber mit Lauge. In Gegenwart anderer Säuren bestimmt man Sulfat gravimetrisch. Die Halogene werden in einer alkalischen H_2O_2-Lösung (25 ml 2,5%iger Na_2CO_3- und 10 ml 6%iger H_2O_2-Lösung) absorbiert und dann nach Volhard titriert. Liegt Brom oder Jod vor, zerstört man vorher das H_2O_2 durch Kochen und fügt zur Reduktion entstandener Halogenate oder Hypohalogenite 0,5 g Hydrazinsulfat zu. Es ist auch möglich, durch Anwendung neutraler H_2O_2-Lösung Schwefel und Chlor gleichzeitig zu bestimmen. Zuerst stellt man die Gesamtacidität durch Titration fest, macht dann die Lösung alkalisch, zerstört das Methylrot durch Kochen und titriert das Chlorid nach Volhard. Bei einem Gehalt von 3% Schwefel oder Chlor beträgt die Genauigkeit beider Bestimmungen 0,03% absolut, darüber sind die Differenzen im allgemeinen 1% relativ oder besser.

H. Freytag.

Für die Mikro-Carius-Methode der Halogen-, S-, As-Bestimmung teilen A. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, J. A. Kuck, J. J. Moran und C. O. Willits[1] die von dem „Committee for the Standardization of Microchemical Apparatus" vorgeschlagenen Abmessungen und sonstigen Einzelheiten der Bombenöfen und Bombenröhren mit[2]. A. Kurtenacker.

Der Arsengehalt von organischen Verbindungen kann nach K. Takahashi[3] verläßlich und genau bestimmt werden, indem man die Probe mit heißer Schwefelsäure und Kaliumsulfat digeriert und die so erhaltene Lösung nach Verdünnen und Versetzen mit Stärkelösung mit Bromat titriert. Das Verfahren ist als Halbmikromethode entwickelt worden. R. Lang.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Identifizierung von organischen Verbindungen müssen häufig Derivate dieser Verbindungen hergestellt werden, die durch charakteristische Eigenschaften gekennzeichnet sind. N. D. Cheronis und A. Vavoulis[4] behandeln eingehend die

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1689 (1951). Committee for the Standardization of Microchemical Apparatus, Division of Analyt. Chemistry, Amer. Chem. Soc.

[2] Vgl. auch diese Z. **134**, 367 (1951).

[3] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 526 (1952) [Japanisch]. (Nach der engl. Zusammenfassung refer.). Keio-Gijuku Univ.

[4] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 428 (1951). Brooklyn College, Brooklyn, N.Y.

Bedingungen, um aus sehr kleinen Mengen der Ausgangsstoffe zu definierten Mikromengen der Derivate zu gelangen. Die Studien beziehen sich insbesondere auf die Herstellung der *3,5-Dinitrobenzoate* und die *α-Naphthylurethane von Alkoholen*.

W. Gottwald.

Mikro-oxydimetrische Bestimmungen an organischen Verbindungen beschreibt H. T. Gordon[1]. Die organischen Verbindungen werden mit einer gemessenen, überschüssigen Menge eines Oxydationsmittels versetzt, mit dem sie stöchiometrisch reagieren, und der unverbrauchte Rest des Oxydationsmittels wird colorimetrisch bestimmt, indem man die Standardmenge eines oxydierbaren Farbstoffes zufügt und verbliebene Farbintensität mißt. Durch das Verfahren können sehr kleine Stoffmengen (1– 10 μg) in sehr verdünnten (z. B. 0,001%igen) Lösungen erfaßt werden. Da aber die Oxydationsreaktionen nicht spezifisch sind, ist das Verfahren für Stoff*gemische* im allgemeinen nicht anwendbar. Nur in Ausnahmefällen kann eine gewisse Selektivität durch Wahl eines bestimmten Oxydationsmittels, Einhalten gewisser p_H- oder Temperatur-Werte u. dgl. erzielt werden. Als Anwendungsgebiete seiner Methode führt der Verfasser die Identifizierung von oxydablen Strukturen unbekannter Verbindungen, Bestimmungen des Molekulargewichtes, sowie Gehaltsbestimmungen in sehr verdünnten Lösungen einheitlicher Stoffe an, wie sie z. B. in Destillaten, Extrakten, chromatographischen Eluaten vorliegen können. Als Oxydationsmittel werden Brom, Hypochlorit, Permanganat oder Cer(IV)-sulfat angewendet. Für die colorimetrischen Bestimmungen dient der wasserlösliche Triphenylmethanfarbstoff Echtgrün (Fast Green FCF der National Aniline and Chemical Co., New York) in 0,1%iger Lösung in m Schwefelsäure. Die Lösung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 628 mμ, das Beersche Gesetz gilt nur bis zu dem Höchstgehalt von 4 μg Farbstoff je ml. Die Eichkurve wird mit Lösungen aufgenommen, die 20—150 μg Farbstoff, 0,15 ml m Schwefelsäure und 1 ml Sulfatpuffer von p_H 1,75 (150 ml 10 m Schwefelsäure — 245 ml 10 m NaOH-Lösung auf 1 l) in 10 ml enthalten. Zur Farbmessung wurde ein photoelektrisches Colorimeter mit Rotfilter von der Durchlässigkeit zwischen 650 und 990 mμ verwendet. — *Oxydationen mit Brom*: Der Farbstoff Echtgrün addiert je Mol 2 Atome Brom. Die Reaktion ist im Bereich von 0—25 μg Brom in 10 ml Lösung quantitativ. Es muß ein Überschuß von 20 μg oder mehr an Farbstoff zugegen sein. Die verwendete Bromlösung wird erhalten, indem man 0,15 ml 1,2%iger Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff auf 10 ml mit 94,5%iger Essigsäure verdünnt. Als Beispiel für Bromreaktionen wird die Reaktion mit *Cholesterin* angeführt, von dem 200 μg in 1 ml 94,5%iger Essigsäure gelöst wurden. Bis zu 0,15 ml dieser Lösung werden mit 94,5%iger Essigsäure auf 1 ml verdünnt und mit 0,125 ml Bromreagens versetzt. Nach 10 min fügt man 0,15 ml Farbstofflösung zu, nach weiteren 1 —2 min 1 ml Sulfatpuffer, füllt mit Wasser auf 10 ml auf und photometriert. 1 Mol Cholesterin soll 2 Atome Brom addieren, die gefundenen Werte stimmen damit sehr gut überein. *Oxydationen mit Hypochlorit* (0,002 m Lösung in 0,1 m NaOH-Lösung) werden an den Beispielen der Reaktionen mit *Glycin* und anderen Aminosäuren, *Glucose* und anderen Kohlenhydraten beschrieben. — *Permanganat* (0,002 m Lösung in 2 m Schwefelsäure) wird für die Oxydation von *Citronensäure* und anderen *d*-Oxycarbonsäuren, *Crotonsäure* und anderen Verbindungen mit reaktionsfähigen Doppelbindungen angewendet. — Oxydationen mit *Cer(IV)-sulfat* (0,007 m Lösung in 4 m bzw. 17,5 m Schwefelsäure) werden für *Oxalsäure, Glycerin, Palmitinsäure* näher beschrieben, wobei sich für die beiden letzten je nach den Bedingungen verschieden weitgehende Oxydationen ergeben. — Anschließend wird die Anwendung des Verfahrens zur *Molekulargewichtsbestimmung* reiner Stoffe erläutert, wenn diese nur in sehr kleiner Menge zugänglich sind.

H. Freytag.

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1853 (1951). Univ. of California, Berkeley, Calif.

Die Bestimmung von an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen untersuchen A. D. Campbell und J. E. Morton[1]. Bei der Bestimmung von C-Methylgruppen nach der von R. Kuhn und H. Roth[2] angegebenen und von Ginger[3] modifizierten Methode soll für jede C-Methylgruppe 1 Mol Essigsäure geliefert werden, die Ausbeute schwankt aber zwischen 62 und 99%. Bei Stoffen mit mehreren Methylgruppen ist nicht zu entscheiden, ob die Säure von $\rangle C \cdot CH_3$, $\rangle C(CH_3)_2$ oder $C(CH_3)_3$ herrührt. Wenn mehr als drei C-Methylgruppen vorhanden sind, können die Ergebnisse nicht mit irgendeinem Grade von Sicherheit gedeutet werden.

H. Freytag.

Über eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung von Glycerin berichten S. C. Harvey und Velma Higby[4]. Das Verfahren gründet sich auf die von A. G. Hovet und T. S. Hodgens[5] angegebene Farbreaktion mit Brenzcatechin in schwefelsaurer Lösung. Zur Entfernung von Fetten und Lipoiden werden je 3 ml der Untersuchungslösung mit 0,1 ml konz. H_2SO_4 angesäuert und 5mal mit je 3 ml Äther extrahiert. 1,8 ml der wäßrigen Phase werden mit 0,2 ml einer 20%igen $CuSO_4$-Lösung und nach 5 min mit 0,28 g Calciumhydroxyd gefällt. Man belaßt mindestens 30 min unter gelegentlichem Umschütteln bei Raumtemperatur, zentrifugiert, gießt die Lösung ab und extrahiert den Rückstand 3mal mit je 2 ml eines acetonfreien 90%igen Äthanols bei 74° C. Die vereinigten Extrakte und Lösungen werden alsdann auf 1—$1^1/_2$ ml (nicht unter 0,8 ml) eingedampft. Nach Verdünnung auf einen Gehalt von etwa 40—200 μg/ml Glycerin fügt man zu jeder Probe 4 ml 84%ige H_2SO_4-Lösung und ergänzt jeweils auf 6 ml. Man kühlt in einem Eisbad auf —0,5° C, gibt je 1 ml frisch bereitete farblose, 10%ige wäßrige Brenzcatechinlösung zu und erhitzt 10 min in einem Schwefelsäurebad auf genau 145° C. Nach Verdünnung mit 4 ml H_2SO_4 (3 : 1) mißt man die Farbe bei 510 mμ. Die Dauer des Erhitzens und die Temperatur sind von ausschlaggebender Bedeutung für die Farbentwicklung. Von angewandtem Glycerin werden 95 ± 0,5% wiedergefunden.

K. Hinsberg.

Zur getrennten Bestimmung von Aldehyden in Mischungen, wie sie bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erhalten werden, sind nach den Untersuchungen von H. C. Bailey und J. H. Knox[6] die bisher bekannten Methoden nicht geeignet. So werden mit Hydroxylaminhydrochlorid auch Ketone erfaßt, während die Anwendung von Peroxyden völlig unsichere Werte liefert, wobei zudem gleichzeitig anwesende Säuren als Puffer wirken. Die Verfasser arbeiteten ein neues Verfahren aus, das auf der Oxydation der Aldehyde mit Silberoxyd beruht. Die entstandenen Carbonsäuren lösen weitere Mengen von Ag_2O unter Bildung von Silbersalzen, deren Silbergehalt rasch mit Kaliumrhodanid titrimetrisch bestimmbar ist. Zudem gelingt die chromatographische Trennung des Carbonsauregemisches, womit die Aldehyde der Ausgangsmischung einzeln bestimmbar werden. Durch eine Säule von Silberoxyd (7—8 mm, Länge 10 cm) schickt man die Lösung des zu analysierenden Gemisches in Wasser oder in 50%igem wäßrigem Isopropylalkohol, die zweckmäßig nicht mehr als 0,2 Millimol an Aldehyd enthält (etwa 1—5 ml), da höhere Mengen zur Überladung der Säule und so zu Fehlergebnissen führen. Die Titration der nach

[1] J. chem. Soc. (London) **1952**, 1693. Univ. of Otago, Dunedin, Neu-Seeland.

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935).

[3] J. biol. Chemistry **156**, 452 (1944).

[4] Arch. Biochemistry **30**, 24 (1951). Univ., Coll. of Med., Salt Lake City, Utah und Texas School of Dent., Univ. Houston, Tex.

[5] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **9**, 509 (1937); vgl. diese Z. **119**, 146 (1940).

[6] J. Chem. Soc. (London) **1951**, 2741. Univ. Cambridge.

Auswaschen der Säule erhaltenen Silbersalze der Fettsäuren erfolgt mit 0,02 n KSCN-Lösung. Die Löslichkeit des Silberoxyds im Waschwasser erfordert eine kleine Korrektur (0,15 ml für je 10 ml Waschflüssigkeit). Die für gradkettige Aldehyde bis C_6 mit Hydroxylaminhydrochlorid verglichenen Ergebnisse stimmen für polymerenfreie Aldehyde innerhalb von 2% überein. Dabei stören Wasserstoffperoxyd, tert. Butylhydroperoxyd, Aceton, Dimethylformal, Äthylacetat und Alkohole nicht; dagegen werden bei Gegenwart der Methyl- oder Äthylester von Ameisensäure infolge durch Hydrolyse freiwerdender Ameisensäure zu hohe Werte gefunden. Zur chromatographischen Trennung der erhaltenen Carbonsäuren behandelt man das Gemisch der Silbersalze mit Natriumchlorid, verdampft das Filtrat zur Trockne, setzt die Fettsäuren nach S. R. Elsden[1] frei und chromatographiert an einer gepufferten Kieselsäure-Säule[2]. Nach Elution werden die Säuren mit Alkali titriert. Formaldehyd wird in diesem Analysengang nicht erfaßt, da Ameisensäure zu fest an der Säule haftet. Acet- und Propionaldehyd werden zu je 97%, Butylaldehyd zu 96% und Hexanal zu 95% wiedergefunden. G. Peukert.

Die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen durch Oximierung ist Gegenstand einer Untersuchung von J. J. Perret[3]. Die Methoden können in direkte und indirekte eingeteilt werden. Bei den ersten wird die durch Reaktion mit Hydroxylaminchlorhydrat freigesetzte Säure titriert, bei den anderen läßt man einen Hydroxylaminüberschuß reagieren, dessen unverbrauchter Rest titriert wird. Die direkte Methode ist sehr einfach und die als Reagens dienende alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat ist selbst in der Wärme beständig. Die Benutzung von Methyl- oder Äthylalkohol (95 Vol%ig) als Lösungsmittel führt im allgemeinen zu niedrigen Aldehydwerten, weil sich Acetale bilden, die Anwendung zu verdünnter Alkohole erweist sich anderseits wegen der Unlöslichkeit der Produkte (hauptsächlich terpenreicher ätherischer Öle) in gewissen Fällen als unzweckmäßig. Die bei der Reaktion mit Hydroxylaminchlorhydrat auftretende Acidität führt zu einer teilweisen Polymerisation mancher Aldehyde und Reihentitrationen sind ausgeschlossen, weil der zeitliche Ablauf der Reaktion zu verschieden ist und zu häufig Neutralisationen erfolgen müssen.

Die bei dem indirekten Verfahren verwendete Hydroxylaminlösung muß ohne Alkaliüberschuß hergestellt werden. Die Lösung ist binnen 6 Std zu benutzen. Ihre Unbeständigkeit ist auf Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen. Nur bei der schwierigen Oximierung von Ketonen empfiehlt sich Erhitzen bis zum Kochen. Der Verfasser schlägt folgende Arbeitsweise vor: Man löst 50 g aus Wasser umkristallisiertes Hydroxylaminhydrochlorid in 1 l Methylalkohol und neutralisiert nach Zusatz von 10 ml einer 1%igen alkoholischen Bromphenolblaulösung mit alkoholischer Kalilauge bis zum Farbumschlag (grünlich in dünner Schicht, rot in dicker). Die Hydroxylaminlösung ist neutral, wenn 20 ml mit 0,05 ml 0,5 n alkoholischer Salzsäure nach Citronengelb umschlagen bzw. mit 0,05 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge grünlich-rot werden. Zur Durchführung einer Analyse vermischt man im 100 ml-Erlenmeyer-Kolben etwa 20 ml der 5%igen Hydroxylaminlösung mit genau 15 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge, gießt das Gemisch auf die in einem anderen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben befindliche Einwaage, vermischt gründlich und läßt beide Kolben die vorgeschriebene Zeit stehen. Dann titriert man zuerst den Inhalt des Kolbens mit der Einwaage mit 0,5 n alkoholischer Salzsäure auf Gelbgrün, überträgt diese Lösung in den ersten Kolben, wobei die Lösung violettfarbig wird. Man verteilt sie nun in gleichen Anteilen auf beide Kolben.

[1] Biochem. J. **40**, 252 (1946); vgl. diese Z. **132**, 428 (1951).

[2] Vgl. V. Moyle, E. Baldwin und R. Scarisbrick, Biochemic. J. **43**, 308 (1948).

[3] Helvet. chim. Acta **34**, 1531 (1951). L. Givaudan & Cie., S. A., Vernier-Genève.

titriert den Inhalt des einen Kolbens auf Citronengelb, vermischt beide Lösungen, verteilt sie und titriert wieder, diesen Vorgang wiederholt man so lange, bis beide Lösungsteile die gleiche citronengelbe Färbung aufweisen und 3—4 Tropfen alkoholischer 0,5 n Salzsäure keine Differenz mehr ergeben. Eine Blindprobe ist nur bei Anwendung frischer Hydroxylaminhydrochloridlösungen und alkoholischer 0,5 n Kalilauge erforderlich.

Die Methode erscheint kompliziert, ist aber bei praktischer Ausübung sehr einfach. Die Hydroxylaminhydrochloridlösung hält sich wochenlang, das Gemisch mit alkoholischer Lauge mindestens 6 Std, der entstehende Niederschlag von Kaliumchlorid erleichtert die Beobachtung des Farbumschlags. Eine Fehlerquelle ist durch die rasche Verdampfung des Alkohols aus dem leeren Kolben während des Stehens und die damit verbundene rasche Zersetzung des Hydroxylamins vorzugsweise in warmen Gegenden gegeben. In solchen Fällen empfiehlt sich die Benutzung von Äthylalkohol zum Ausspülen des leeren Kolbens in den die Lösung enthaltenden. Die Berechnung erfolgt aus der Formel $p = \frac{M}{167 \cdot b}$, worin p die Einwaage, M das Molekulargewicht und b die Anzahl der Carbonylgruppen bedeuten. Die für die einzelnen Aldehyde und Ketone erforderlichen Reaktionszeiten schwanken zwischen 0,5 und 5 Std. Die Verbindungen werden entsprechend geordnet mitgeteilt. H. Freytag.

Organische Säuren und ihre Anhydride können nebeneinander dadurch bestimmt werden, daß man nach L. Nicolas und R. Burel[1] ein alkoholisches oder acetonisches Lösungsgemisch von Säure und Säureanhydrid einmal mit wäßriger und ein zweites Mal mit alkoholischer Lauge titriert. Die Säure verbraucht in beiden Fällen zur Salzbildung die gleiche Menge Lauge. Das Säureanhydrid verbraucht je Mol gemäß den Gleichungen

$$\begin{matrix} R \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix} O + 2\,KOH = 2\,R \cdot COOK + H_2O$$

$$\begin{matrix} R \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix} O + CH_3OK = R \cdot COOK + R \cdot COOCH_3$$

doppelt soviel wäßrige als alkoholische Lauge. Die Differenz beider Titrationen zeigt daher je 1000 ml n Lauge 1 Mol Säureanhydrid an. Zieht man diese Differenz vom Verbrauch an alkoholischer Lauge ab, so entspricht ein Unterschied von 1000 ml n Lauge 1 Mol einbasischer oder ½ Mol zweibasischer Säure.

Zur Analyse von *Essigsäure-Essigsäureanhydrid* werden 5 g der Probe in Aceton gelöst und direkt mit n alkoholischer Lauge titriert. Weitere 5 g bringt man in überschüssige wäßrige n Lauge, schüttelt öfter um und titriert den Laugenüberschuß nach etwa ½ Std mit n Salzsäure zurück. Zur Analyse von *Phthalsäure-Phthalsäureanhydrid* und von *Maleinsäure-Maleinsäureanhydrid* löst man etwa 10 g Probe in Aceton, füllt mit Aceton auf 100 ml auf und verwendet eine Hälfte zur Titration mit alkoholischer und die andere Hälfte zur Titration mit wäßriger Lauge. Indicator ist in allen Fällen Phenolphthalein. Die Verfasser erhielten Summenwerte von 99,40—99,86%. R. Lang.

Die Bestimmung von organischen Säureanhydriden in Gegenwart ihrer freien Säuren auf Grund der Umsetzung mit Anilin[2] kann, wie S. Siggia und J. G. Hanna[3] mitteilen, dadurch verbessert und allgemeiner anwendbar gemacht

[1] Chim. analytique **33**, 341 (1951). Comp. Franç. des Matières colorantes, Usine d'Oissel.

[2] Smith, D. M., und W. M. D. Bryant: J. Amer. chem. Soc. **58**, 2452 (1936); **62**, 608 (1940); **63**, 1700 (1942).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1717 (1951). General Anilin & Film Corp., Easton, Pa.

werden, daß man die Rücktitration des unverbrauchten Anilins in Glykol-Isopropylalkoholösung durchführt[1]. [1 Mol Anilin reagiert mit 1 Mol Säureanhydrid $(RCO)_2O$ unter Bildung von $RCO \cdot NH \cdot C_6H_5$, das die Rücktitration des unverbrauchten Anilins mit Säure nicht stört. Auch die gleichzeitig anwesenden organischen Säuren stören nicht.]

Verfahren. Ungefähr 0,004 Mol eines Säureanhydrids wägt man in ein 50 ml-Gefäß mit Rückflußkühler ein. Man setzt dann tropfenweise 0,9 g Anilin, genau gewogen, zu und erhitzt nach 5 min im kochenden Wasserbad 5—45 min lang (je nach Art des zu bestimmenden Säureanhydrids). Dann überträgt man den Inhalt in einen 150 ml-Becher und füllt mit Äthylenglykol-Isopropylmischung 1 : 1 auf etwa 50 ml auf. Das nicht umgesetzte Anilin titriert man potentiometrisch mit 0,2 n Salzsäure, die durch Verdünnen von 19 ml konzentrierter Säure mit Glykol-Isopropylalkoholmischung 1 : 1 auf 1 Liter bereitet wurde. Als Blindprobe mißt man in gleicher Weise 0,4 g Anilin mit 0,2 n Salzsäure in Glykol-Isopropylalkohollösung. Das nach Abzug des zurücktitrierten freien Anilins berechnete umgesetzte Anilin ist ein Maß für das zu untersuchende Säureanhydrid.

H. Zellner.

Über die Bestimmung von Glycerin und Monoglyceriden mit Hilfe von Perjodat berichten R. Montequi und A. Doadrio[2]. Sie beschreiben dabei ausführlich die Herstellung des Perjodatreagenses, da dieses zur Zeit in Spanien nicht zu haben ist.

Die Bestimmung der Monoglyceride lehnt sich an die Arbeitsweise von Handschumacher und Linteris[3] an. Zur Untersuchung kamen etwa 10 g des Produktes, das 5—6mal mit 25 ml einer 1,5%igen Natriumsulfatlösung behandelt wurde; um die hierbei gebildete Emulsion zu brechen, wird zweckmäßig 1 g Tierkohle zugesetzt. Nach Filtration setzt man der Lösung 15 ml einer Mischung von Eisessig und Chloroform (2 : 1) zu und erwärmt gegebenenfalls auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung. Dann werden 25 ml Perjodatreagens zugesetzt, das man durch Auflösen von 5 g Perjodsäure oder Na-perjodat in 200 ml Wasser und Auffüllen mit Eisessig auf 1000 ml herstellt. Nach einiger Zeit gibt man 15 ml einer 15%igen Kaliumjodidlösung hinzu, verdünnt mit Wasser und titriert das freigewordene Jod in bekannter Weise mit Natriumthiosulfatlösung. Man berechnet: $\frac{(a—b) \cdot f \cdot M}{2 \cdot 100 \cdot p.} = \%$ Monoglyceride, worin a und b die verbrauchten Milliliter an $Na_2S_2O_3$-Lösung in Blindprobe und Versuch, M das Molekulargewicht des zu bestimmenden Monoglycerids, p die Einwaage und f den Faktor den $Na_2S_2O_3$-Lösung bedeuten. Die Verfasser bestimmen in einer Reihe von Ölen bei Einwaagen von 0,1900—0,2900 g und auch bei Halbmikroeinwaagen den Gehalt an Monoglyceriden. Zur Bestimmung von Glycerin und Monoglyceriden nebeneinander wäscht man in einer Probe das Glycerin mit Na_2SO_4 weg und bestimmt Monoglyceride allein, in einer zweiten Probe bestimmt man die Summe Glycerin + Monoglyceride nach dem obigen Verfahren.

E. Baertich.

Die Bestimmung von Guanidin als Pikrat wurde von P. Fainer und J. L. Myers[4] durch Benutzung von Calciumpikrat als Fällungsreagens verbessert. Bisher wurde Guanidin durch Fällung mit Ammoniumpikrat nach der Methode

[1] Palit, S.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. 18, 246 (1946).

[2] Inform. Quím. analit. 6, 31 (1952). Inst. „Alonso Barba" (C.S.I.C.), Madrid.

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. 24, 143 (1947).

[4] Analyt. Chemistry 24, 515 (1952). Can. Armament Res. & Devel. Est., Valcartier, Quebec, Canada.

von A. Vozárik[1], die in verschiedener Weise modifiziert wurde[2], ermittelt. Doch erwiesen sich diese Verfahren als zu abhängig vom p_H-Wert, von der Einwaage, von der Zeit des Stehenlassens des Niederschlags vor dem Filtrieren sowie von der Temperatur und von der Anwesenheit fremder Salze. Ein viel besser geeignetes Fällungsmittel für Guanidinpikrat ist, wie die Verfasser fanden, das Calciumpikrat, das sich bei 25° C in Wasser zu einer etwa 30%igen Lösung löst. Damit ist es etwa 20mal löslicher als Ammoniumpikrat. Das Reagens wird durch Kochen von 280 g Pikrinsäure und 150 g Calciumcarbonat in 500 ml Wasser bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung, Filtrieren nach dem Abkühlen und durch Verdünnung zu 1 Liter hergestellt. Die Standardisierung der Lösung erfolgt durch gravimetrische Bestimmung als Nitronpikrat[3].

Ausführung. Zu nicht mehr als 15 ml der zu prüfenden Lösung werden im 150 ml-Becherglas 50 ml heißer (95° C) Calciumpikratlösung (30%ig) gefügt und das Gemisch 2 Std bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der Niederschlag wird dann im gewogenen Gooch-Tiegel abgesaugt, mit einer gesättigten Guanidinpikratlösung gewaschen, bei 110° C 1 Std getrocknet und gewogen. Vom Boden des Tiegels muß nach Beendung des Filtrierens jedes Tröpfchen anhängender Lösung sorgfältig mit Filterpapier entfernt werden. — Die normalen Verunreinigungen des Guanidinnitrats stören nicht. Große Mengen von Harnstoff, Ammoniumsalzen oder Melamin bedingen keine merklichen Fehler. Zur Vermeidung der Ausfällung unlöslicher Salze, wie Calciumsulfat in Gegenwart von Ammoniumsulfat, setzt man vor Zugabe des Fällungsreagenses etwas einer 34%igen Lösung von Tetranatriumäthylendiamintetraacetat (Versene, Komplexon III) zu. Nach dieser Methode lassen sich täglich 30—40 Bestimmungen mit einer mittleren Abweichung von nicht mehr als 0,1% durchführen. H. Freytag.

Die Schnellbestimmung von Methylglyoxal (Zwischenprodukt des alkalischen Zuckerabbaus) gründen V. Prey, E. Waldmann und F. Ludwig[4] auf die von H. A. Spoehr und H. H. Strain[5] empfohlene quantitative Fällung mit m-Nitrobenzhydrazid, die sich bei Überprüfung als zuverlässig erwies. Der nasse Niederschlag wird durch Bestimmung der NO_2-Gruppen mit $TiCl_3$ nach Knecht und Hibbert analytisch gefaßt. Die binnen 15—20 min durchführbare Methode ist auch in Anwesenheit eines Überschusses von *Triosen* und *Hexosen* anwendbar, wobei die untere Erfaßbarkeitsgrenze bei $6 \cdot 10^{-4}$ g ml gefunden wurde. Dioxyaceton stört allerdings schon bei siebenfachem Überschuß, *Glyoxyl* stört, weil es ebenfalls quantitativ erfaßt wird, *Diacetyl* ist ohne Einfluß. — Zur Ausführung benutzt man eine 2%ige Lösung von m-Nitrobenzhydrazid[6] in 10%iger Essigsäure. Die betreffende Methylglyoxallösung (10—15 mg) wird in einem kleinen Becherglas mit der heißen Reagenslösung (das Hydrazid in 20fachem Überschuß) versetzt, die Lösung über schwacher Flamme erhitzt und nach Zusammenballung durch Schwarzbandfilter filtriert. Man wäscht mit heißer, 10%iger Essigsäure, dann dreimal mit heißem Wasser. Dauer aller Vorgänge maximal 10 min. Zur spätestens nach zwei Stunden erfolgenden Titration verdrängt man aus dem Kolben die Luft mit CO_2 und legt ein gemessenes Volumen $TiCl_3$-Lösung vor. Man fügt 60 ml heißer 3,7%iger Salzsäurelösung zu und

[1] Angew. Chem. **15**, 670 (1902); vgl. diese Z. **43**, 711 (1904).

[2] Smith, G. B. L., V. J. Sabetta und O. F. Steinbach: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **23**, 1124 (1931).

[3] Busch, M., u. G. Blume: Angew. Chem. **21**, 354 (1908); vgl. diese Z. **51**, 517 (1912).

[4] Mh. Chem. (Wien) **82**, 1022 (1951).

[5] J. biol. Chemistry **89**, 503 (1930).

[6] Nach Th. Curtius u. O. Trachmann, J. prakt. Chem. (2) **51**, 169 (1895), hergestellt.

bringt in den kochenden Kolbeninhalt das Filter mit dem Hydrazonniederschlag. Durch 5 min langes Weiterkochen geht das gebildete Amin als Hydrochlorid in Lösung. Nach rascher Abkühlung wird der $TiCl_3$-Überschuß mit Eisen(III)-ammoniumsulfat in Gegenwart von KCNS zurücktitriert. Für jede Versuchsreihe ist der Titer der $TiCl_3$-Lösung mit m-Nitrobenzhydrazid zu bestimmen und mit dem Filter eine Blindprobe durchzuführen. Die Bestimmung von Methylglyoxal-m-nitrobenzhydrazon zeigte, daß 1 Mol der Verbindung nicht 12, sondern 14 Mole $TiCl_3$ verbraucht. Da 1 Mol Methylglyoxal 2 Mole $TiCl_3$ benötigt, so ist anzunehmen, daß in 3,7%iger Salzsäure eine Spaltung des Hydrazons in m-Nitrobenzhydrazid und Methylglyoxal erfolgt, die zusammen 14 Mole (12 + 2) $TiCl_3$ verbrauchen. 1 g $TiCl_3$ entspricht (0,0333336.f) g Methylglyoxal, worin f den Faktor der $TiCl_3$-Lösung bedeutet. Die Ergebnisse sind, auch in Gegenwart von *Acetol*, *Brenztraubensäure*, *Glucose*, *Dioxyaceton*, *Glycerinaldehyd* und *Diacetyl*, sehr gut. H. Freytag.

Die Herstellung von Reagenzien zur Zuckerbestimmung wird von M. Somogyi[1] besprochen. *1. Reagens zur colorimetrischen Zuckerbestimmung.* In Anlehnung an N. Nelson[2] wird ein Reagens hergestellt, das in 1 l 4 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 24 g Na_2CO_3 wasserfrei, 16 g $NaHCO_3$, 12 g Natrium-Kalium-Tartrat (Rochellesalz) und 180 g Na_2SO_4 wasserfrei enthält. Man löst das Carbonat und das Rochellesalz in etwa 250 ml Wasser und gibt unter Umrühren das gelöste Kupfersalz zu. Der gesamten Lösung wird das Bicarbonat zugefügt. Das Natriumsulfat ist in etwa 500 ml heißem ausgekochtem Wasser zu lösen und der ersten Lösung zuzufügen. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Während der ersten Tage scheidet sich wenig Kupferoxyd aus, das abfiltriert wird. Die Lösung ist bei Zimmertemperatur in dunklen Flaschen haltbar. — *2. Reagens zur jodometrischen Zuckerbestimmung.* Das Reagens enthält in 1 l 8 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 30 g Na_2CO_3 wasserfrei, 30 g Rochellesalz, 8 g KJ, 180 g Na_2SO_4, wasserfrei, 40 ml n NaOH-Lösung und 10—25 ml n KJO_3-Lösung. Natriumcarbonat und Rochellesalz werden in etwa 200 ml heißem Wasser gelöst. Dann fügt man die Natronlauge und das in Wasser gelöste Kupfersulfat zu. Die Mischung wird zur Entfernung der Luft zum Sieden erhitzt. Das in etwa 500 ml heißem und aufgekochtem Wasser gelöste Na_2SO_4 ist der Mischung zuzufügen, der schließlich KJ und KJO_3 beigegeben werden. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. J. Koch.

Die Identifizierung kleiner Zuckermengen durch Röntgenstreuung beschreibt I. Werner[3] und hebt die besonderen Vorteile dieses Verfahrens wie kleinen Materialbedarf und Unempfindlichkeit auch gegen beträchtliche Verunreinigungen hervor. Er veröffentlicht eine Reihe von Pulverdiagrammen, bei denen die großen Unterschiede zwischen den verschiedenen Zuckern deutlich zu erkennen sind. Im einzelnen werden die physiologisch-chemisch wichtigen Monosaccharide *α- und β-d-Glucose* und *Glucosemonohydrat*, *α- und β-d-Galactose*, *α- und β-d-Mannose*, *d-Fructose*, *d-Glucuronolacton*, *α- und β-d-Glucosaminhydrochlorid*, *α- und β-d-Galactosamin-(Chondrosamin-) hydrochlorid*, *α-l-Fucose* und die *d-Pentosen Arabinose*, *Lyxose*, *Ribose und Xylose* behandelt. Die Methode hat sich besonders bei der Identifizierung chromatographisch getrennter Zucker bewährt. Es ergab sich, daß die ursprünglich der *α-Galactose* zugeschriebene Kristallform tatsächlich diejenige der *β*-Form ist. Eine Methode zur Darstellung von *α-Mannose* wird beschrieben. J. van Calker.

[1] J. biol. Chemistry **195**, 19 (1952). Jewish Hospital of St. Louis, Missouri. Vgl. auch M. Somogyi, J. biol. Chemistry **160**, 61, 69 (1945).

[2] J. biol. Chemistry **153**, 375 (1944).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 133 (1952). Inst. Med. Chem., Uppsala, Schweden.

Ein Tüpfelnachweis von Phenolen ist nach L. S. Malowan[1] mit einer Lösung von 0,5 g Tetramethyldiaminobenzophenon in 5 ml konz. Schwefelsäure möglich. Man versetzt 0,5 mg des Phenols mit 3 Tropfen des Reagenses, worauf im allgemeinen eine Gelbfärbung eintritt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Wasser entwickelt sich eine charakteristische Färbung, die sich nach 2 min später erfolgtem neuerlichem Zusatz von 2 Tropfen Wasser nochmals verändern kann. Man erhält in obiger Reihenfolge folgende Färbungen: Bei *Phenol*: gelb-rot-grün; *Thymol*: dunkelgelb-rosa-entfärbt; *Brenzcatechin*: unverändert-hellrosenrot-rothellrosa; *Resorcin*: dunkelgelb-violettrot-dunkelblutrot; *Hydrochinon*: ohne Reaktion; *Pyrogallol*: dunkelgelb-blutrot-blutrot; *Phloroglucin*: wie Pyrogallol; *α-Naphthol*: rotviolettblau-grünlich; *β-Naphthol*: gelb-gelb-hellrosa. H. Freytag.

In Gemischen von Phenol und Kresolen läßt sich nach R. A. Paris und J. Vial[2] die Summe von Phenol und Metakresol und die Summe von Ortho- und Parakresol ermitteln, indem man die durch Bromierung gewonnenen Bromderivate dieser Verbindungen (von Phenol und Metakresol bilden sich die Tribromderivate, von Ortho- und Parakresol die Dibromderivate) in Alkohol löst und diese Lösung mit alkoholischer Lauge thermometrisch oder konduktometrisch titriert. Man erhält Kurven mit zwei Knickpunkten. Der Verbrauch an Maßlösung bis zum ersten Knickpunkt entspricht der Summe von Phenol und Metakresol und der Verbrauch zwischen beiden Knickpunkten der Summe von Ortho- und Parakresol. R. Lang.

Mischungen von Phenol, Kresol und Xylol analysieren R. A. Paris und J. Vial[3], indem sie zunächst mittels einer besonders wirksamen Kolonne unterhalb 196° C Phenol und oberhalb 196° C Xylol, jedes für sich, abdestillieren. Die Kresolisomeren finden sich zwischen Phenol und Xylol verteilt und müssen nach der Methode des Trübungspunktes[4] als Differenz von Phenol bzw. Xylol im Ausgangsgemisch und im Destillat bestimmt werden. Außerdem läßt sich die Summe o- und p-Kresol und die Summe m-Kresol + Phenol auch nach Bromierung mit thermometrischer oder Leitfähigkeits-Analyse[5] gesondert feststellen. H. Zellner.

Bei der Bestimmung von Spurenmengen Hydrochinon sind nach einer Mitteilung von R. Belcher und T. S. West[6] an dem von R. Belcher und W. J. Stephen[7] entwickelten Verfahren einige Änderungen anzubringen: Der p_H-Wert der Lösung während der Umsetzung mit Eisen(III)-salz muß mit p_H-Meter oder einem passenden Mischindicator genau eingestellt werden. In Anwesenheit von Methacrylsäure ist die Reaktionszeit von 30 auf 90 min zu erhöhen. Die Empfindlichkeit der photometrischen Messung wurde erhöht. Damit ist es möglich, 0,1 bis 6 μg Hydrochinon zu erfassen. Die Eichkurve verläuft in diesem Bereich gradlinig. Unter 1 μg Hydrochinon beträgt die erzielbare Genauigkeit 0,2 μg, größere Mengen werden relativ genauer erfaßt. — Man fügt also, wie früher angegeben, zu 5 ml Prüflösung in einem 25 ml-Kölbchen 5 ml 0,001 mol. Eisen(III)-alaunlösung und puffert mit 1 mol. Natriumacetatlösung auf p_H 4,75, wobei man die notwendige Menge der Acetatlösung in einer besonderen Probe mit p_H-Meter oder mit Höppner-Indicator (4 Teile 2%ige alkoholische Lösung von Bromkresolgrün

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 212 (1951). Univ. Panama.
[2] Chim. analytique **34**, 3 (1952).
[3] Chim. analytique **34**, 37 (1952).
[4] Paris, R. A., et J. Vial: Chim. analytique **30**, 127, 157 (1948).
[5] Vgl. das vorhergehende Referat.
[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 599 (1951). Univ. Birmingham (England).
[7] Analyst (London) **76**, 45 (1950); vgl. diese Z. **135**, 227 (1952).

gemischt mit 1 Teil 2%iger alkoholischer Lösung von Dimethylgelb) einstellt. Nach 30 min (90 min bei Gegenwart von Methacrylsäure) gibt man 5 ml 0,1%ige wäßrige o-Phenanthrolinlösung zu, mischt und setzt nach 5—10 min 1 ml 0,1 m Ammoniumfluoridlösung zu. (Die Fluoridlösung muß bei Bestimmung der Menge Pufferlösung mit in Rechnung gestellt werden.) Man ergänzt dann das Flüssigkeitsvolumen mit Wasser auf 25 ml und verfährt weiter wie früher[1] angegeben.
H. Zellner.

Die Neutralisation von Diarylarsinsäuren und diarylarsenigen Säuren kann nach K. Takahashi[2] potentiometrisch unter Verwendung der Antimonelektrode ausgeführt werden. Desgleichen ist die Antimonelektrode als Indicatorelektrode bei der jodometrischen Bestimmung von diarylarsenigen Säuren verwendbar.
R. Lang.

Die UV-Absorptionsspektren der zwölf Benzolcarbonsäuren, die bei der Oxydation von bituminöser Kohle beobachtet wurden, nahmen N. Berman, C. H. Ruof und H. C. Howard[3] auf, um die Identifizierung dieser Säuren zu erleichtern. Es handelt sich um *Benzoesäure*, *o-Phthalsäure*, *Isophthalsäure*, *Terephthalsäure*, *Hemimellithsäure*, *Trimellithsäure*, *Trimesinsäure*, *1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure*, *1,2,4,6-Benzoltetracarbonsäure*, *Pyromellithsäure*, *1,2,3,4,6-Benzolpentacarbonsäure* und *Mellithsäure*. Die Absorptionskurven sind im Original wiedergegeben.
H. Freytag.

Ein Mikronachweis der Azoxygruppen in aromatischen Verbindungen wurde von P. H. Gore und G. K. Hughes[4] ausgearbeitet. Er beruht auf der von O. Wallach und L. Belli[5] beobachteten Umwandlung dieser Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei eine rasche Farbvertiefung nach Tiefrot oder Rotbraun auftritt. Sie dürfte durch die intermediäre Bildung eines chinoiden Additionskomplexes verursacht sein[6]. Die Reaktion wird von Azoverbindungen im allgemeinen nicht gegeben, d. h. sie verändern beim Erhitzen (95° C) zum Unterschied gegen Azoxyverbindungen nicht die Farbe. Cyclische Azoxyverbindungen reagieren nicht. Der Nachweis ist in Gegenwart jodhaltiger Substanzen (Jodphenol, o-Jodanilin) undurchführbar, da sie ebenfalls Farbvertiefungen in Schwefelsäure zeigen. — 0,5—1,0 mg Substanz werden 1 ml 98%iger Schwefelsäure zugefügt. Es tritt eine leichte Verfärbung auf. Die Färbung wird vor dem Erhitzen sowie nach 3 und nach 30 sec langem Erhitzen auf 95° C beobachtet. Einbezogen wird auch eine etwaige stärkere Farbvertiefung nach dem Erhitzen. Entscheidend für die Anwesenheit einer Azoxygruppe ist die rasche Farbvertiefung der kalten oder heißen Lösung. In 2 Tabellen ist das Verhalten von einigen Azoxy- und Azobenzolen verglichen.
H. Freytag.

Eine neue Farbreaktion auf Pyridin teilte Sh. Sakamoto[7] mit. Sie beruht auf der Einwirkung von o-Nitrobenzolsulfochlorid in Gegenwart von Lauge, wobei der Pyridinring aufgespalten wird und sich das Alkalisalz des enol-Glutaconaldehyds

[1] Analyst (Lond.) **76**, 45 (1950); vgl. diese Z. **135**, 227 (1952).

[2] J. pharm. Soc. Japan. **72**, 523 (1952) [Japanisch]. Keio-Gijuku Univ. (Nach der engl. Zusammenfassung refer.)

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1882 (1951). Carnegie Inst. of Techn., Pittsburg, Pa.

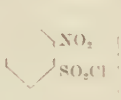
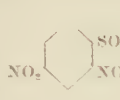
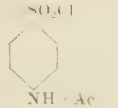
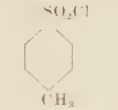
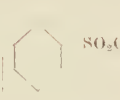
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 357 (1951). Univ. Sydney, N.S.W. (Australien).

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 550 (1880).

[6] Gore, P. H., and G. K. Hughes: Austral. J. sci. Res., Ser. A, **3**, 136 (1950).

[7] J. pharmac. Soc. Japan **71**, 173 (1951) [Japanisch]. Mediz. Fakultät, Univ. Tokyo. (Nach engl. Zusammenfass. referiert.)

bildet[1]. Die Reaktion ist für Pyridin neben seinen Homologen spezifisch. Es ist in 0,01%iger Lösung nachweisbar. In nachstehender Tabelle ist ein Vergleich wiedergegeben.

				
Pyridin	purpurrot	dunkelgelbrot	rot	rot	rot
α-Picolin	—	sehr stark purpurrot	purpurrot	—	—
β-Picolin	-	sehr stark bläulich gelbrot	hellpurpur	purpurrot	dunkelgelbrot

H. Freytag.

Zum Nachweis und quantitativer Bestimmung von Spuren von Piperidin in Gegenwart von Pyridin verwenden S. M. Kulberg und J. S. Mustafin[2] Malachitgrün, das mit Piperidin eine Komplexverbindung bildet. 1 Teil Piperidin kann noch neben der 2000fachen Menge Pyridin (0,05%ige Lösung) nachgewiesen und 0,01% und mehr Piperidin kann in Pyridin quantitativ bestimmt werden. — Zum qualitativen Nachweis werden Filterpapierstreifen mit einer 0,1%igen Lösung von Malachitgrün in frischdestilliertem Pyridin (Reagens-Lösung) getränkt und bei 60—70° C getrocknet. Man trägt auf das Reagenspapier 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf. Bei Gegenwart von mehr als 0,1% Piperidin entsteht in einigen Sekunden ein beständiger weißer Fleck, bei weniger als 0,1% tritt keine vollständige Entfärbung, sondern eine Aufhellung auf. — Zur quantitativen Bestimmung von Piperidin wird 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,5 ml Reagenslösung und 2,5 ml Methylalkohol 1—2 min bei 60—70° C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in eine 5 mm-Küvette des Pulfrich-Photometers gebracht und mit Lichtfilter S 61 gegen Wasser photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. A. Trofimow.

Über analytische Studien an Chinaldinsäure berichten P.-E. Wenger, Denys Monnier und Liliane Efars in drei Abhandlungen. Zunächst wurden *potentiometrische Titrationen*[3] von Chinaldatlösungen mit Salzsäure mit Hilfe des p_H-Meßgerätes Métrohm 150 E, der Glaselektrode nach Beckman und der gesättigten Kalomelelektrode als Bezugselektrode durchgeführt. Die Titrationsergebnisse lassen es unwahrscheinlich erscheinen, daß zwei Dissoziationskonstanten bestehen, die für zwei tautomere Formen der Chinaldinsäure sprechen könnten. Sie besitzt nur eine Konstante, deren mittlerer Wert zu $K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ bestimmt wurde. Dieser liegt nahe dem von Ostwald bekanntgegebenen Wert von K_a $1{,}2 \cdot 10^{-5}$. *Die polarographische Reduktion der Chinaldinsäure* an der tropfenden

[1] Analoge Reaktionen vgl. u. a. bei: E. Vongerichten: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2571 (1899); P. Baumgarten: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1622 (1924); A. Treibs: Liebigs Ann. Chem. **497**, 297 (1932); H. Freytag: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1995 (1934); diese Z. **111**, 390 (1938).

[2] Ž. anal. Chim. **7**, 84 (1952) [Russisch].

[3] Helvet. chim. Acta **35**, 396 (1952). Univ. Genf.

Quecksilberkathode[1] ist charakterisiert durch 2 Stufen in dem Bereich p_H 1,35 bis p_H 8 und durch 3 Stufen bei p_H 8 bis p_H 12. Die Entladungspotentiale dieser Stufen sind Funktionen des p_H-Wertes, aber während $E_{\frac{1}{2}}$ der ersten Stufe negativer wird im Verhältnis von 0,06 V pro p_H Einheit, erleiden die $E_{\frac{1}{2}}$-Werte der beiden anderen Stufen nur eine Änderung von 0,03 V für eine p_H-Einheit. — *Die polarographische Bestimmung der Chinaldinsäure* erfolgt am besten bei p_H 4, sie ist ausgezeichnet reproduzierbar. Man versetzt etwa 0,05 m Chinaldinsäurelösungen mit 5 ml 0,2 m Kaliumhydrogenphthalatlösung, 0,04 ml 0,2 n NaOH-Lösung, 1 ml Alkohol (aldehydfrei) und 1 ml 0,2%iger Gelatinelösung, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, leitet Wasserstoff durch und polarographiert (Tropfzeit 2 sec, 0,16 g Hg je Minute). Man mißt nur die erste Stufe, da diese 3mal so hoch ist wie die zweite Stufe. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Chinaldinsäurekonzentrationen von $5 \cdot 10^{-5}$ m bis 10^{-3} m, wobei Genauigkeiten von etwa 3—5% erzielt werden. Bei kleineren Konzentrationen sinkt die Genauigkeit, bei höheren Konzentrationen ist die Stufenhöhe nicht mehr eine lineare Funktion der Konzentration. — *Indirekte Bestimmung von Kupfer.* Kupfer(II)-chinaldat ist sehr wenig löslich und wird zwischen 0 und 2 Volt nicht entladen. Man kann also die überschüssige Chinaldinsäure bestimmen, die mit Kupfer nicht reagiert hat. *Ausführung.* Man mischt 5 ml 0,2 m Kaliumhydrogenphthalatlösung, 0,04 ml 0,2 n NaOH-Lösung, 1 ml Alkohol (aldehydfrei), 1 ml 0,2%ige Gelatinelösung, setzt n ml 0,05 m Chinaldinsäurelösung, m ml der zu untersuchenden Kupferlösung zu, verdünnt auf 50 ml und verfährt weiter wie angegeben. 1 Mol Chinaldinsäure entspricht 0,5 g-Ion Kupfer. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner Kupfergehalte von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-5} g-Ion Cu/Liter, die auf etwa 1,5—3% genau gefunden werden. Der Chinaldinsäureüberschuß soll zwischen 10^{-3} m und $5 \cdot 10^{-5}$ m liegen.

Colorimetrische Messungen führten die Verfasser[2] an dem tief roten wasserlöslichen Eisen(II)-Chinaldinsäurekomplex aus, der luftempfindlich ist. Der Komplex ist weitgehend dissoziiert. Man kann darin Eisen(II) mit o-Phenanthrolin nachweisen. Die Zerfallskonstante des Komplexes bei p_H 3,15 bis p_H 4 wurde im Mittel zu $K_c = 2{,}6 \cdot 10^{-8}$ festgestellt. H. Freytag.

Die Absorptionsspektren im Ultraviolett von Strychnin- und Brucinlösungen wurden von P. Demoen und P. Janssen[3] neu untersucht, um wiedersprechende Angaben in der Literatur zu klären und die bisher bekannten Untersuchungsergebnisse zu vervollständigen. Zur Durchführung der Messungen diente das Beckman-Spektrophotometer, Modell DU. An äthylalkoholischen Lösungen wurde festgestellt, daß Strychnin ein Absorptionsminimum bei 231 ± 1 mμ und ein Maximum bei 255 ± 1 mμ besitzt. Brucin besitzt Minima bei 240 ± 1 mμ und 285 ± 0,5 mμ sowie Maxima bei 265 ± 1 mμ und 301 ± 1 mμ. In einem Gemisch der beiden Alkaloide kann man Brucin allein durch Absorptionsmessung bei 305 mμ bestimmen, die Messung bei 261 mμ ergibt die Summe der beiden Alkaloide. Die Eichkurven verlaufen bis 8 mg% gradlinig. Die Verfasser geben Hinweise mit Literaturangaben über die *Anwendung des Verfahrens in der Pharmazie*, z. B. *zur Untersuchung von Gemischen der Alkaloide* mit anderen Stoffen, zur *Reinheitsprüfung der Alkaloide*, in der *Gerichtschemie zur Bestimmung von Strychninspuren in Leichenteilen.* H. Pohl.

[1] Wenger, P.-E., D. Monnier und L. Epars: Helvet. chim. Acta **35**, 661 (1952).
[2] Wenger, P.-E., D. Monnier und L. Epars: Helvet. chim. Acta **35**, 569 (1952).
[3] J. Pharmac. Belgique N. S. **7**, 80 (1952).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Die bisherigen Methoden zur Bestimmung der ätherischen Öle in Fruchtsäften durch Abtreiben mit Wasserdampf führen zu Verlusten von 40—50% und erfordern große Saftmengen (2 Liter) sowie eine umständliche Glasapparatur. Demgegenüber gestattet das von E. M. Burdrick und J. S. Allen[1] beschriebene Verfahren rasche Bestimmung mit wenig Material. P. Dupaigne[2] gibt einige Ergänzungen und Abänderungen dieses Verfahrens bekannt.

Prinzip der Methode: Der Saft wird mit Aceton vermischt und einer Destillation mit guter Kühlung der übergehenden Dämpfe unterworfen. Ein beliebiger Teil des Destillats wird mit Wasser kräftig geschüttelt. Die Trübung dieser Mischung wird verglichen mit jener von Mischungen, die mit bekannten Mengen ätherischer Öle bereitet werden. Die Messung erfolgt im Elektrophotometer (von Meunier) bei 18 C; die Ablesungen können ohne nennenswerten Fehler nach 15 min gemacht werden (für Orangensaft blaues Licht, Küvette von 0,5 cm Dicke). Oxydation oder Verharzung des Öles im Destillat tritt nicht ein; das Destillat hält sich im verschlossenen Kölbchen ohne Veränderung von einem Tag zum anderen, wodurch Reihenuntersuchungen möglich sind. Mäßiges Schütteln während einiger Sekunden gibt das gleiche Resultat wie lebhaftes, auf eine Minute verlängertes Schütteln, selbst in einer Schüttelmaschine. — Die Vergleichsflüssigkeit stellt man mit destilliertem Wasser unter Zusatz bekannter Mengen ätherischen Öles her, oder bequemer unter Verwendung von ätherischem Öl, das 1:10 in Aceton gelöst ist. Diese Lösung ist dünnflüssig und zu genauen Messungen geeignet. Zur Herstellung einer lange Zeit haltbaren Eichflüssigkeit kann mit einem Antisepticum haltbar gemachte Gelose dienen, die sich an der Geliergrenze befinden muß (5 g/l), da sich sonst die Durchsichtigkeit fortschreitend verringert. Besser verwendet man ein Cellulose-Geliermittel „Blanose", dessen Durchsichtigkeit in reinem Zustand vorzüglich ist. — Der Verfasser beschreibt die abgeänderte Arbeitsweise unter Beifügung von Eichkurven und Tabellen mit den erzielten Resultaten bei Säften des Handels, selbstbereiteten Säften und mit an ätherischen Ölen angereicherten Säften. — Pasteurisierung in geschlossenen Gefäßen scheint nur eine sehr schwache Verminderung des mit Aceton extrahierbaren ätherischen Öles hervorzurufen. — Diese nephelometrische Methode ist nicht angebracht bei Gehalt an ätherischem Öl unter 0,1 ml/l; vermutlich besteht für die geringen Gehalte eine gewisse Löslichkeit in Wasser. Sie gibt aber gute Werte bei Gehalten von 0,3 und 0,5 ml im Liter, wie in den Qualitätsnormen für Fruchtsäfte festgelegt ist. Fehlergrenze der Methode: 0,05 ml im Liter für extreme Gehalte und 0,02 für Gehalte zwischen 0,1 und 0,5 ml im Liter.

A. Grohmann.

Die polarographische Bestimmung von Sulfhydrylverbindungen (Glutathion) in Früchten neben der gleichzeitig anwesenden Ascorbinsäure wurde von P. Zuman[3] eingehend bearbeitet. Da das Verfahren nur in Sonderfällen zur Anwendung kommen dürfte, möge der Hinweis auf die ausführliche Originalarbeit genügen.

H. Freytag.

Für die Bestimmung von Kupfer in Zuckersirup und Getränken verwenden Ph. DeC Kratz, J. I. Lewis und A. Feldman[4] eine Modifikation der Dithizonmethode. Die zu untersuchende Probe wird in der Quarzschale nach Zusatz von

[1] Analyt. Chemistry **20**, 539 (1948).
[2] Ann. Falsificat. Fraudes **44**, 17 (1951). Centre de Recherches des Jus de Fruits.
[3] Chem. Listy **46**, 73 (1952) [Tschechisch]. Polarograph. Zentralinst., Prag.
[4] Analyt. Chemistry **24**, 524 (1952). Hoffman Beverage Co., Newark, N.J.

2 ml konz. H_2SO_4 verkohlt und anschließend bei 500–550° C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Cu-Gehalt der Probe soll bei 0,005 mg oder höher liegen. (Falls die Analysensubstanz mit Tetrachlorkohlenstoff ohne Färbung ausschüttelbar ist, kann auf eine Veraschung verzichtet werden.) Die Asche ist in 25 ml 0,06 n Salzsäure zu lösen, die man in 5 ml-Anteilen zufügt. Nach Zusatz von genau 10 ml Dithizonlösung ((0,0012%ige Lösung in CCl_4, die in einer braunen Flasche im Kühlschrank aufbewahrt bleibt) und 30 min langem Schütteln werden die beiden Phasen getrennt. Ein Blindversuch wird gleichzeitig durchgeführt. Die CCl_4-Lösung wird bei 525 mμ spektrophotometriert und der Kupfergehalt aus der gradlinigen Eichkurve abgelesen. Die in den Materialien meist vorkommenden Eisenmengen stören die Cu-Bestimmung nicht. Größere Eisenmengen werden vor der Cu-Bestimmung mit Hydroxylaminhydrochlorid zu Fe^{II} reduziert. J. Koch.

Bestimmung der schwefligen Säure in Stärke und Stärkesirupen. H. Dorner[1] empfiehlt der Praxis, den SO_2-Gehalt in *Bonbon-*, *Kapillärsirup* und *Stärkemaltose* durch direkte Titration zu bestimmen, für die SO_2-Bestimmung *in Stärke* jedoch die langwierige Destillationsmethode zu verwenden. Die mittlere Abweichung der direkten Titration von der Destillationsmethode wird mit ±3,4 mg angegeben. *Destillationsmethode:* 20 g Substanz, in etwa 200 ml Wasser gelöst, werden mit 10 ml 25%iger Phosphorsäure angesäuert und im Stickstoffstrom destilliert. Das Destillat wird in n Natronlauge aufgefangen, mit 10 ml 0,02 n Jodlösung und 20 ml 4 n Salzsäure in einen Erlenmeyer-Kolben übergespült und der Jodüberschuß mit 0,02 n Thiosulfatlösung zurücktitriert (Stärke als Indicator). – *Direkte Titration:* 20 g der in Wasser gelösten Substanz werden mit 25 ml n Natronlauge versetzt und nach 15 min langem Stehen mit 40 ml 5%iger Salzsäure angesäuert. Nach Zugabe von 5 ml 0,02 n Jodlösung wird mit 0,02 n Thiosulfatlösung zurücktitriert (Stärke als Indicator). J. Koch.

Die Bestimmung von Sucaryl (Natriumcyclohexylsulfamat, ein Süßstoff) in zuckerfreien Getränken nimmt J. B. Wilson[2] so vor, daß er das Natriumsalz über einen *Austauscher* in die freie Säure überführt und diese dann aus dem Rückstand der zur Trockne eingedampften Lösung mit Chloroform auszieht. – Ein abgemessenes Volumen des von CO_2 befreiten zu untersuchenden Getränks, 50 bis 100 mg des Süßstoffs enthaltend, wird in einem 250 ml Becherglas mit n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert und eingedampft. Der trockene Rückstand wird mit 50, 25, 15, 10 und 10 ml Anteilen Alkohol heiß ausgezogen. Die Auszüge werden eingeengt. Nach Aufnahme mit 100 ml Wasser wird die Lösung durch eine Kationenaustauschersäule geschickt. Man wäscht mit 250 ml Wasser nach, filtriert, dampft zur Trockne ein und zieht den Rückstand durch kurzes Kochen mit jeweils 20, 15, 10, 5 und 5 ml Chloroform aus. Aus dem nach Verdunsten des Chloroforms verbleibenden gewogenen Rückstand erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 1,123 die vorhandene Menge an Sucaryl. — Sind in dem Chloroformextrakt störende Stoffe vorhanden, so erfolgt zweckmäßig die Bestimmung über das Bariumsalz. Dazu wird der Rückstand des Chloroformextraktes in etwa 100 ml Wasser gelöst, filtriert und mit 2 ml Salzsäure (1:1), 5 ml 2,5%iger Natriumnitritlösung und 5 ml 10%iger Bariumchloridlösung versetzt. Schließlich gibt man nochmals 5 ml der Natriumnitritlösung hinzu und läßt 2–3 Std stehen. Man sammelt im Gooch-Tiegel, wäscht 2–3mal mit je 15 ml Wasser und schließlich mit Alkohol, trocknet bei 105° C und wägt. Für die mikroskopische Identifizierung der isolierten freien Säure wird die Prüfung des optischen

[1] Stärke **4**, 83 (1952). Bundesanstalt für Getreideverarbeitung, Detmold.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 465 (1952). Food and Drug Administr., Federal Security Agency, Washington.

Verhaltens im Polarisationsmikroskop vorgeschlagen, über das A. H. Tillson und J. B. Wilson[1] eingehende Angaben machen. L. Acker.

Über die Bestimmung von Traganth in Ketschup und ähnlichen Tomatenerzeugnissen berichtet Th. E. Strange[2]. Die Probe wird mit Benzol oder Xylol und anschließend mit Petroläther entfettet. Dann wird auf dem Wasserbad erhitzt und mehrfach mit Wasser behandelt (auf 100 g Ketschup etwa 130—160 ml). Aus den wäßrigen Auszügen wird das Verdickungsmittel mit dem vierfachen Volumen Alkohol gefällt. Nach Wiederauflösen mit Wasser wird mitgefälltes Pektin durch Pektinase aufgespalten, wobei Traganth zur Hauptsache unverändert bleibt. Danach wird wieder mit dem vierfachen Volumen Alkohol gefällt. Die wäßrige Lösung wird nach Hydrolyse mit verschiedenen Reagenzien geprüft (Phloroglucin, Benzidin, Anthron). 0,1% Traganth sollen sich noch gut nachweisen lassen. L. Acker.

Über die Bestimmung der Qualität von Trockenei mittels der refraktometrischen Methode berichtet A. Daurat[3]. Die Arbeit lehnt sich weitgehend an die Veröffentlichungen von W. H. White und G. A. Grant[4] und von Haenni[5] an. Es werden im wesentlichen die Eigenschaften der nach dem „Spray-Verfahren" dargestellten Trockeneipulver in Argentinien besprochen. E. Baertich.

Die Untersuchungsmethoden zur Bestimmung des Eigehaltes von Eierteigwaren wurden von H. Hadorn und R. Jungkunz[6] einer Überprüfung und allgemeinen Kritik unterzogen. Als zuverlässigste *Methode zur Ermittlung des Eigehaltes von Teigwaren* wird die Methode von H. Rieeart und H. Keller[7] angegeben, die colorimetrisch als Cholesterinbestimmung durchgeführt wird. Als Ausgangsmaterial dient der Ätherextrakt. Mit der gleichen Genauigkeit läßt sich die Cholesterinbestimmung auch gravimetrisch nach H. Hadorn und R. Jungkunz[8] durchführen. Die aus der Lecithinphosphorsäure berechneten Eigehalte werden als unzuverlässig bezeichnet. Der bei der Lagerung der Eierteigwaren auftretende Lecithinrückgang wird besprochen. Die zuverlässigste *Bestimmung der wasserlöslichen Proteine* ist die Methode von Th. von Fellenberg[9], die modifiziert wurde. Es wird ein Analysengang zur Untersuchung von Eierteigwaren angegeben, der folgende Kennzahlen ermittelt: 1. Ätherextrakt (modifizierte Lebensmittelbuch-Vorchrift); 2. Gesamtlipoide, Fettsäuren, Cholesterin, Lecithinphosphorsäure; 3. Titrationszahl nach E. Helberg; 4. Lösliche Proteine (modifiziert nach Th. von Fellenberg. J. Koch.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Atmosphärische Luft. *Für die Bestimmung von Äthylen in der Luft* benutzen F. Stitt, A. H. Tjensvold und Y. Tomimatsu[10] eine Modifikation des Verfahrens

[1] J. Ass. off. agric. Chemists **35**, 467 (1952).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 354 (1952). Fed. Secur. Agency, Portland, Oregon.

[3] Rev. Asoc. bioquím. argent. **17**, 16 (1950).

[4] Canad. J. Res. **21**, D 203 (1943).

[5] U.S. Food and Drug Administration. Wash. 1940.

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. **43**, 1 (1952). Laboratorium VSK. Basel.

[7] Z. Unters. Lebensmittel **68**, 113 (1934); vgl. diese Z. **137**, 62 (1952).

[8] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. **42**, 452 (1951); vgl. diese Z. **137**, 62 (1952).

[9] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. **35**, 347 (1944).

[10] Analyt. Chemistry **23**, 1138 (1951). West. Reg. Res. Labor., Albany, Calif.

zur CO-Bestimmung nach A. O. Beckman, J. D. McCullough und R. A. Crane[1]. Man leitet ein gemessenes Volumen der gasförmigen Probe bei 285° C über granuliertes rotes Quecksilberoxyd und anschließend bei 125° C über einen Streifen Selen-Reagenspapier[2]. Dieses wird durch die Quecksilberdämpfe, die bei der Oxydation von Äthylen entstehen, schwarz gefärbt und die Länge der Verfärbung ist unter den eingehaltenen Bedingungen direkt proportional dem Äthylengehalt der Probe. 10—200 Teile Äthylen je Million Teile Luft können mit einem kleineren Fehler als 10% innerhalb weniger Minuten bestimmt werden. Das Verfahren hat für die Citrusfrüchte verarbeitende Industrie Bedeutung, da die Früchte mit Äthylen in niedriger Konzentration zur Herabsetzung des Chlorophyllgehaltes in der Rinde

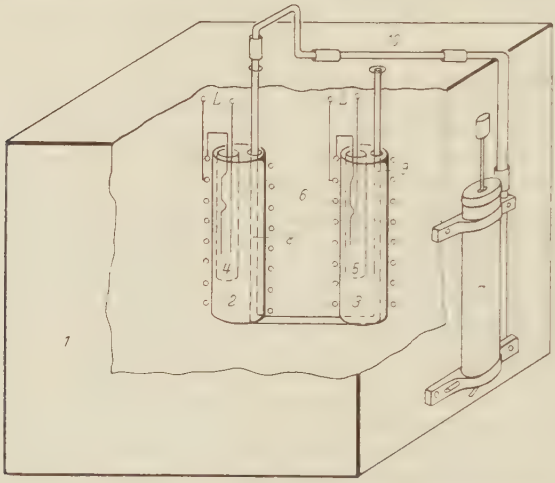


Abb. 1. Apparat zur Äthylenbestimmung nach Stitt u. Mitarb.
1. Blechbehälter mit Glasfaserisolation (22 cm lang, 21 cm hoch, 15 cm breit). 2. und 3. Metallblockofen für Quecksilberoxyd und Reagenspapier (10 cm lang, 3 cm Durchmesser). 4. und 5. Thermoschalter zur Temperaturkontrolle. 6. Heizelemente: 200 W und 50 W für schnelles Erhitzen, 25 W und 8 W zur Regulierung. 7. Gaspipette 38 ml Inhalt. 8. Quecksilberoxydreaktionsgefäß 285° C (10 cm lang, 0,3 cm innerer Durchmesser). 9. Reaktionsgefäß für Reagenspapier 125° C (0,3 cm inn. ø). 10. Absorptionsgefäß. L. Anschluß an das Stromnetz.

behandelt werden, ein C_2H_4-Überschuß aber schadet. *Ausführung.* Ein Streifen Reagenspapier kommt in den dafür bestimmten Arm des U-Rohres (Abb. 1) und ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Luft wird mit Hilfe der Gaspipette durch das Reaktionsgefäß gedrückt (Zeitdauer 2 min). Diese Operation wird so lange wiederholt bis 3 oder 4 aufeinanderfolgende Proben eine reproduzierbare Länge der Schwärzung ergeben. Einen Blindwert erhält man auf demselben Weg, indem man Sauerstoff oder Luft als Probe verwendet. Die Länge der Schwärzung (korrigiert um den Blindwert) ist dann dem Äthylengehalt proportional, die Auswertung erfolgt in Teilen je Million, entweder auf Grund einer einmal durchgeführten Eichung, wenn das Reagenspapier genau nach Vorschrift[1] vorbereitet wurde, oder nach einer besonderen Eichkurve für das gerade in Gebrauch befindliche Papier. Das Selenpapier kommt in Streifen von 3 mm Breite und 15 cm Länge

[1] Analyt. Chemistry **19**, 999 (1947); **20**, 674 (1948); vgl. diese Z. **131**, 309 (1950).
[2] Vgl. F. Stitt und Y. Tomimatsu, Analyt. Chemistry **23**, 1098 (1951); vgl. diese Z. **138**, 193 (1953).

zur Anwendung. Das nach Vorschrift hergestellte Papier[1] zeigt für 0,010 m und 0,10 m Selencyanidlösung 50 mm Schwärzung (nach Korrektur) entsprechend 20 bzw. 200 Teilen Äthylen je Million. Für Gehalte von über 200 Teilen C_2H_4 je Million soll entweder die Papiertemperatur erhöht oder die Probe verdünnt werden. Flüchtige, oxydierbare Bestandteile von Früchten, die die Äthylenbestimmung stören können, sind Äthylalkohol, Acetaldehyd, Fettsäureester, Geraniol und Limonen. Zur Entfernung dieser Bestandteile wird granulierter Bimsstein mit 95%iger Schwefelsäure gekocht, mit Wasser ausgewaschen, im Ofen getrocknet und anschließend mit 95%iger Schwefelsäure gesättigt. Man füllt damit das 10 cm lange, 0,7 cm weite Absorptionsrohr 10 (Abb. 1) und schaltet vor die Gaspipette ein Trockenrohr, um die Absorptions-Schwefelsäure nicht zu verdünnen. Die Kontaktzeit im Absorptionsgefäß soll 3 sec betragen. Kohlenmonoxyd stört ebenfalls, ein Teil CO je Million entspricht 0,185 Teilen Äthylen je Million. Kohlenmonoxyd muß gesondert bestimmt werden, da es nicht im Schwefelsaureabsorptionsgefäß zurückgehalten wird. H. Schmidt.

Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Dichlordifluormethan (Freon 12) *in der Luft* beschreiben O. D. Chalizova und E. I. Voroncova[2]. Zum qualitativen Nachweis wird die zu untersuchende Luft in eine farblose Flamme geleitet, in welcher sich ein Kupferdrahtnetz befindet. Bei Berührung mit der glühenden Metallfläche bildet Freon Phosgen, wobei die Flamme sich grün färbt. 0,02 mg Freon können in 1 Liter Luft nachgewiesen werden. — Die gleiche Empfindlichkeit wird bei der quantitativen Bestimmung nach der Verbrennungsmethode in der Lampe erreicht. Man leitet in eine abgewogene Menge Äthylalkohol eine bestimmte Menge Freon ein, verbrennt das Gemisch und fängt das elementar und als HCl entweichende Chlor in einer Lösung von arseniger Säure auf. Verschiedene Versuche zur Bestimmung von Freon nach der Verseifungsmethode hatten negative Ergebnisse. — Analog der Bestimmung von einigen chlorierten Kohlenwasserstoffen wurde die Reaktion mit Pyridin in alkalischem Medium angewandt. Freon gibt hierbei eine rosarote Färbung. Die Absorption erfolgt mit einem Gemisch aus 20%iger Natronlauge und 2 ml Pyridin in der Kälte, wobei sich die obere Schicht verfärbt. Der Vergleich der Färbungen erfolgt visuell nach einer Standardskala. Zur Herstellung der Skala werden in einen 15 ml-Kolben 6 ml 20%ige Natronlauge und 4 ml Pyridin gebracht und eine bestimmte Menge Freon bis zur Rotfärbung eingeleitet. Der Inhalt wird mit einem Gemisch aus 3 ml 20%iger Lauge + 2 ml Pyridin bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und in einen Scheidetrichter übergeführt. Man verwirft die untere Schicht, bringt die obere (Pyridin) in einen Meßkolben und verdünnt mit Pyridin, so daß 1 ml Lösung 1 mg Freon enthält. Bei der Bestimmung wird in Colorimetrierglaschen so viel Standardlösung eingefüllt, daß der Freongehalt 0,05—0,9 mg beträgt, jedes Gläschen wird auf 2 ml mit Pyridin-Laugegemisch aufgefüllt. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,05 mg in dem zu untersuchenden Volumen. — Man kann auch eine künstliche Farbskala aus 0,01%iger Methylrotlösung in 0,1 n Natronlauge anwenden. Diese Lösung wird in kleine Reagensgläschen eingefüllt und jede Füllung mit bestimmter Menge 0,1 n Salzsäure verdünnt. Die Skala kann 3 Monate aufbewahrt werden. A. Trofimow.

Mit der Bestimmung kleiner Mengen von Tetranitromethan in der Luft von Toluolnitrierungsbetrieben befassen sich V. B. Vouk und O. A. Weber[3]. Nach Prüfung einer Reihe in der Literatur beschriebener Methoden entschieden sie sich für das

[1] Beckman, A. O., J. D. McCullough und R. A. Crane: Analyt. Chemistry **19**, 999 (1947); **20**, 674 (1948), vgl. diese Z. **131**, 309 (1950).

[2] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) **1952**, H. 4, 44. [Russisch.]

[3] Brit. J. Industr. Med. 9, 32 (1952). Inst. Indust. Hyg., Zagreb, Jugoslavien.

Verfahren von R. F. Sievers, E. Rushing, H. Gay und A. R. Monaco[1], das auf der Bildung eines gelben Farbstoffes beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Tetranitromethan und Benzidin beruht, bei großer Empfindlichkeit verhältnismäßig einfach auszuführen ist und nicht gestört wird durch die meist ebenfalls anwesenden Verbindungen Salpetersäure, salpetrige Säure, Benzol, Nitrobenzol, Toluol, p-Nitrotoluol, Xylol und p-Nitrophenol. Da der Farbstoff am Licht merklich verblaßt und seine ursprüngliche Stärke im Dunkeln wohl zum größten Teil, aber nicht ganz, wiedererlangt, führt man die Reaktion und Absorptionsmessung in einem dunklen Raume aus, wo die Farbintensität praktisch unbegrenzt konstant bleibt. Mit steigender Benzidinkonzentration bis zu einer Grenze von etwa 0,2 mg Benzidin in 1 ml Reaktionsmischung wächst die Farbstärke, die im übrigen genau der Tetranitromethankonzentration proportional ist. Die Absorption ist am größten bei 400 mμ; die Empfindlichkeit beträgt hier 0,1 μg Tetranitromethan in 1 ml Äthanollösung. *Ausführung.* 5 l Luft saugt man mit einer Geschwindigkeit von höchstens 1 l/min durch zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen mit je 10 ml 96%igem Alkohol. (Alles weitere führt man im Dunkeln aus.) Von den vereinigten Absorptionsflüssigkeiten pipettiert man je nach dem Tetranitromethangehalt 1—9 ml in einen 25 ml-Meßkolben, bringt mit Pyridin genau auf p_H 6,0, fügt 5 ml einer 0,1%igen Benzidinlösung in 96%igem Alkohol hinzu und verdünnt mit Alkohol auf 25 ml. Nach frühestens 15—20 min mißt man die Absorption bei 400 mμ und entnimmt den Tetranitromethangehalt einer mit verschiedenen Mengen reiner Substanz unter denselben Bedingungen hergestellten Eichkurve. Auf diese Weise können bis herab zu 2 μg Tetranitromethan in 1 ml Äthanollösung mit einem wahrscheinlichen Fehler von nicht mehr als 1,3% bestimmt werden.

F. Neumann.

Für die Bestimmung von α-Chloracrylsäuremethylester in der atmosphärischen Luft entwickelten J. Haslam, S. M. A. Whettem und W. Soppet[2] ein colorimetrisches und ein maßanalytisches Verfahren, die beide auf der Umsetzung mit Permanganat beruhen. Im ersten Falle läßt man die zu untersuchende Luft durch 0,001 n $KMnO_4$-Lösung streichen und vergleicht die erhaltene Färbung mit Standardwerten. Die Farbe der Permanganatlösung ändert sich von rot über orange nach gelb mit steigenden Estermengen. 0,5—25 mg des Chloracrylsäureesters je Kubikmeter Luft (0,1—5 Volumenteile je Million), können erfaßt werden. Zur maßanalytischen Bestimmung leitet man die Luftprobe durch 0,02 n $KMnO_4$-Lösung und titriert den Überschuß mit Oxalatlösung zurück. Die Bestimmung ist im Bereich 5—20 Vol. Ester je Million Vol. Luft möglich. — *Colorimetrische Bestimmung.* Man stellt eine Standardlösung von α-Chloracrylsäuremethylester her durch Verdünnen von 0,25 ml mit 500 ml Wasser. Zur Gehaltsbestimmung versetzt man 10 ml der filtrierten Lösung mit 40 ml 0,02 n $KMnO_4$-Lösung, mischt und fügt dann 10 ml 10%ige Schwefelsäure und 50 ml 0,02 n Kaliumoxalatlösung zu. Der Oxalatüberschuß wird bei 80° C mit der 0,02 n $KMnO_4$-Lösung zurücktitriert. 1 ml 0,02 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 0,285 mg α-Chloracrylsäuremethylester. Man verdünnt dann so viel von der Lösung, als 2 mg Ester entspricht, auf 100 ml. Diese Lösung dient als Vergleichsstandard. — Zur Durchführung der Bestimmung saugt man die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 1,5 l/min durch zwei hintereinandergeschaltete, mit zusammen 10 ml 0,001 n $KMnO_4$-Lösung beschickte Waschflaschen, bis die Lösung in der ersten Waschflasche eine für den Farbvergleich passende Färbung angenommen hat, füllt in 50 ml-Nessler-zylinder und vergleicht mit einer Farbskala, die man durch Versetzen von 0,0 bis

[1] U.S. Public Health Reports **62**, 1048 (1947).

[2] Analyst (Lond.) **76**, 628 (1951). Imp. Chem. Ind., Ltd., Welwyn Garden City, Herts.

5,0 ml Standardlösung (nach Verdünnen auf 5 ml) mit 5 ml 0,002 n $KMnO_4$-Lösung hergestellt hat. Zum raschen Farbvergleich kann auch der Lovibond-Comparator dienen. — *Maßanalytische Bestimmung.* Man füllt die Waschflaschen mit je 15 ml 0,02 n $KMnO_4$-Lösung, leitet die zu untersuchende Luft 15 min lang mit der Geschwindigkeit 1,5 l/min durch, versetzt dann mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure und 20 ml 0,02 n Oxalatlösung, vereinigt die entfärbten Lösungen und titriert bei 80° C mit 0,02 n $KMnO_4$-Lösung zurück. Gleichzeitig wird ein Blindversuch ausgeführt. Zur Berechnung dient das oben angegebene Verhältnis 1 ml 0,02 n $KMnO_4$-Lösung = 0,285 mg Chloracrylsäureester. — *Methacrylsäuremethylester* wirkt auf 0,001 n $KMnO_4$-Lösung nur aufhellend auf den rot bleibenden Farbton. Seine Gemische mit α-Chloracrylsäuremethylester wirken farbändernd, wobei etwa 4 Teile des Methacrylsäuresters die gleiche Wirkung zeigen wie 1 Teil Chloracrylsäureester. In den α-Chloracrylsäuremethylester herstellenden oder verarbeitenden Betrieben können auch andere Luftbeimengungen den Test stören. Äthylalkohol oder Formaldehyd tun dies jedoch nur in zu vernachlässigendem Grade.

G. Peukert.

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Styrol in der Luft wird nach M. I. Poletaev[1] die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min direkt durch ein Nitriergemisch geleitet, welches durch Lösen von 10 g Ammoniumnitrat in 100 ml Schwefelsäure (D 1,84) hergestellt wird. Man verwendet je 1—2 ml Gemisch in 2 Absorptionsgefäßen. Hierbei werden Styroldämpfe unter Gelbfärbung der Lösung nitriert. Zur Erzielung einer beständigen Färbung wird die Absorptionsflüssigkeit nach der Nitrierung mit 3 ml Wasser verdünnt und mit 25%igem Ammoniak neutralisiert. Der Farbvergleich erfolgt mit Standardlösungen von Styrol in Tetrachlorkohlenstoff mit Intervallen von 0,005 mg Styrol. — Benzol und Äthylbenzol stören die Bestimmung nicht, ebensowenig stört Dinyl (Gemisch aus Diphenyl und Diphenyloxyd) bis zu einer Konzentration von 0,2 mg, bei höherer Konzentration verursacht Dinyl eine Gelbfärbung und Trübung der Lösung.

Eine von N. I. Fomičeva und P. A. Melnikova[2] ausgearbeitete *Schnellbestimmung kleiner Mengen Dimethylanilin in der Luft* beruht auf der Bildung des gelbgefärbten Salzes der p-Nitrosobase bei der Reaktion von Dimethylanilin mit salpetriger Säure in 1%iger Salzsäure. Die Farbtiefe wird colorimetrisch mit Standardlösungen verglichen. Diese werden aus einer Lösung von Dimethylanilin in 1%iger Salzsäure (0,01 mg in 1 ml) hergestellt. Nach Zugabe von 0,2 ml 10%iger Natriumnitritlösung wird eine Reihe von Lösungen mit verschiedener Farbtiefe erhalten, welche 3 Tage aufbewahrt werden können. Es kann auch eine künstliche Skala, hergestellt aus 0,05%iger wäßriger Kaliumchromatlösung, benutzt werden. Die zu untersuchende Luft wird durch 2 Mikro-Absorptionsgefäße, gefüllt mit einem Gemisch aus 1 ml 1%iger Salzsäure und 0,2 ml 10%iger Natriumnitritlösung, bis zur Bildung einer schwachgelben Färbung geleitet. Nach 5 min wird der Farbvergleich durchgeführt. Dämpfe von Toluol, Methanol, Dichloräthan, Anilin, Monomethylanilin, Äther und Benzol stören die Bestimmung nicht. Diäthylanilin gibt analoge Färbung. Bestimmungsdauer 15—20 min.

Die Bestimmung kleiner Mengen Phthalsäureanhydrid in der Luft von industriellen Räumen beruht nach L. S. Čemodanova[3] auf der Bildung von Fluorescein mit Resorcin. — Man bringt eine bestimmte Menge Standardlösung (2 mg Phthal-

[1] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1952**, H. 3, 46 [Russisch].
[2] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1952**, H. 5, 49 [Russisch].
[3] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1952**, H. 4, 48 [Russisch].

säureanhydrid in 1 ml Alkohol) in ein Reagensglas (d = 15—16 mm, h = 125 bis 130 mm), verdünnt mit Alkohol auf 10 ml, gibt 1 ml 0,1 n Natronlauge zu und dampft ein. Der Trockenrückstand wird in 1 ml konz. Schwefelsäure warm gelöst. Danach wird 1 ml Resorcinlösung (1 g in 100 ml konz. Schwefelsäure) zugegeben und das Gemisch 10 min bei 170—180° C erwärmt. Das nach der Kondensation erhaltene Fluorescein wird mit Wasser in einen Meßzylinder gespült. Man gibt dann 25%iges Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zu und verdünnt mit Wasser bis 30 ml. Zur Colorimetrierung werden 5 ml Lösung genommen. Die Intensität der Färbung steigt mit steigender Phthalsäureanhydridkonzentration in der Lösung. Zur Bestimmung von Phthalsäureanhydrid in der Luft wird diese durch einen Trichter mit poröser Glasplatte geleitet und das adsorbierte Anhydrid 2 mal mit 10 ml Alkohol ausgewaschen. A. Trofimow.

Die Bestimmung von Phosphor in Kalkstein, Ätzkalk, Calciumhydroxyd, Calciumcarbid und Acetylen wird von E. L. Racicot[1] mit Hilfe der Vanadat-Molybdatmethode[2] spektrophotometrisch durchgeführt. — *Reagenzien: Ammoniumvanadatlösung* enthält 2,35 g NH_4VO_3 und 17 ml 60%ige Perchlorsäure im Liter. — *Ammoniummolybdatlösung.* Man löst 100 g Molybdänsäure in einer Mischung von 300 ml Wasser und 80 ml Ammoniaklösung, filtriert, kocht das Filtrat 20 min lang und füllt nach dem Abkühlen auf 1 Liter auf. — *Herstellung der Eichkurve.* 1—5 ml $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung (mit 0,1—0,5 mg Phosphor) werden mit 20 ml 60%iger Perchlorsäure bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen erhitzt und 5 min vorsichtig im Rauchen erhalten. Nach dem Abkühlen unter 100° C fügt man 10 ml Ammoniumvanadatlösung zu, überspült in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt unter Schütteln mit 7,5 ml Molybdatlösung, füllt zur Marke auf und photometriert nach 25 min bei 430 mμ gegen Wasser. Die Eichkurve ist eine Gerade. Mit den Reagenzien ist ein Blindversuch durchzuführen; wenn nötig, sind die entsprechenden Korrekturen vorzunehmen.

Kalkstein. Die Einwaage von 0,5—2 g (abhängig vom Phosphorgehalt) wird bei Anwesenheit größerer Mengen organischer Substanz 30 min auf 900° C erhitzt. Man löst dann in 20 ml Wasser und 20 ml 60%iger Perchlorsäure, erhitzt bis zum Entweichen von Perchlorsäuredämpfen und verfährt weiter wie oben mit dem Unterschied, daß man nach Zusatz der Vanadatlösung filtriert und den Rückstand mit Wasser auswäscht. — *Ätzkalk* wird in 20 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, dann erst fügt man Perchlorsäure zu und behandelt weiter wie angegeben. — Von *Calciumhydroxyd* werden 5 g 30 min auf 900° C erhitzt, in ein 400 ml-Becherglas übergeführt, mit ungefähr 10 ml Wasser abgelöscht, dann in 20 ml Salpetersäure (1:1) gelöst usw.

Calciumcarbid: Gesamtphosphorgehalt. Wegen Explosionsgefahr bei Behandlung mit Salpetersäure darf das Carbid nicht feiner sein, als 65 Maschen entspricht. Man bringt 2 g Carbid (wenn der P-Gehalt größer ist als 0,03%, nur 1 g) in den trockenen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben *C* (Abb. 1), verschließt mit Saugrohr *B'* und Füllrohr *B* (ohne die Absorptionsgefäße in Teil II der Abb.), füllt dieses mit 20 ml Salpetersäure (D 1,42), verbindet mit einer Stickstoffquelle und dem Druckregulator *A* und läßt 30 Tropfen Säure je Minute unter guter Kühlung zur Probe fließen. Das durch-

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1873 (1951). Shawinigan Chem. Ltd., Shawinigan Falls, Que., Canada.

[2] Vgl. u. a. J. A. Brabson, J. H. Karchmer und M. S. Katz, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 553 (1944); E. Rauterberg und H. Ossenburg-Neuhaus, Z. Pflanzenernähr. **53**, 149 (1951); vgl. diese Z. **136**, 452 (1952); S. Gericke und B. Kurmies, diese Z. **137**, 15 (1952); s. ferner diese Z. **129**, 440 (1949) sowie das folgende Referat.

sichtige Schild *H* dient als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme. Nach Beendigung des Säurezusatzes leitet man noch 5 min lang Stickstoff durch die Apparatur, nimmt sie dann auseinander, bringt den Schlamm im ERLENMEYER-Kolben auf einer Heizplatte zur Trockne und erhitzt 2 min stärker. Nach dem Abkühlen setzt man 20 ml Wasser und 20 ml 60%ige Perchlorsäure zu und verfährt weiter wie oben. — *Getrennte Phosphorbestimmung in Acetylen und Rückstand.* Die Fritten-waschflasche *E* wird mit 25 ml Natriumhypochloritlösung (1–2% aktives Chlor) und $NaHCO_3$ im Überschuß beschickt, der 300 ml-ERLENMEYER-Kolben *F* enthält 30%ige Lauge, das Prüfrohr *G* Quecksilberchloridlösung, die etwa entweichendes Phosphin durch Trübwerden anzeigt. Man bringt 2 g Probe (65 Maschen) in den

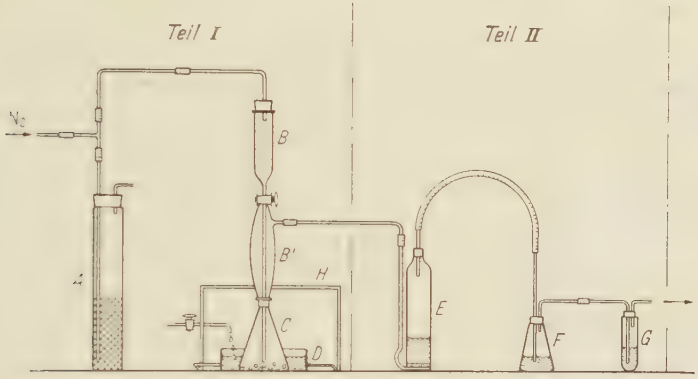


Abb. 1. Apparat zur Phosphorbestimmung in Calciumcarbid und Acetylen nach RACICOT.

trockenen Kolben *C*, läßt nach Zusammenstellen der Apparatur 20 ml Wasser aus *B* unter Stickstoffdruck so rasch zufließen, daß die Blasen in *F* kaum zu zählen sind, leitet nach Beendigung der Reaktion noch 5 min Stickstoff durch und unter-sucht dann Rückstand und Hypochloritlösung getrennt auf Phosphat; der Rück-stand wird wie oben behandelt, die Hypochloritlösung wird nach Überspülen in ein Becherglas bis zum Austreiben des Acetylens gekocht, mit Perchlorsäure ver-setzt und wie unter Kalkstein angegeben weiterbehandelt. — Für die Untersuchung von *Acetylengas* dient allein der Absorptionsteil II der Apparatur. *E* wird mit 75 ml Hypochloritlösung beschickt. Man leitet 10 l Acetylen durch, füllt dann auf 500 ml auf und verwendet 25 ml zur Phosphatbestimmung.

Die Versuchsergebnisse sind gut reproduzierbar und stimmen mit den Resultaten von Standardmethoden gut überein. H. SCHMIDT.

Für Phosphatbestimmungen in Pflanzenaschen empfehlen F. SCHEFFER und H. PAJENKAMP[1] das colorimetrische Molybdän-Vanadin-Verfahren an Stelle der be-kannten Molybdänblaumethode[2]. — *Arbeitsvorschrift.* 0,5—1,0 g Einwaage werden bei 800—1000° C in flachen Porzellanschalen verascht. Die angefeuchtete Asche wird mit 10 ml HNO_3 (1:2) kurz aufgekocht und in eine 100 ml-Meßkolben fil-triert. Zu dieser Lösung gibt man 10 ml Ammoniumvanadatlösung (12,5 g Ammo-niumvanadat werden in 2,5 l kochendem Wasser gelöst, mit 100 ml HNO_3 versetzt und auf 5 l aufgefüllt) und 10 ml 5%ige wäßrige Ammoniummolybdatlösung und

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **56**, 2 (1952). Univ. Göttingen.
[2] Vgl. auch das vorhergehende Referat, sowie diese Z. **138**, 269 (1953).

füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach 5 min wird die Farbe im lichtelektrischen Colorimeter (Lange) mit 2 Blaufiltern (Gesamtdicke 2,6 mm) gemessen. Zweckmäßig verwendet man die Durchlaufküvette. Der Phosphatgehalt wird der mit KH_2PO_4-Lösungen angefertigten Eichkurve entnommen. Fremd-Ionen, außer Silicat-Ionen. (Kieselsäure) stören im allgemeinen nicht. Der störende Einfluß der Kieselsäure auf die Bestimmung macht sich von einer Konzentration von 175 μg ml SiO_2 an bemerkbar. Die Fehler vergrößerten sich mit zunehmendem SiO_2-Gehalt und bleiben von etwa 500—1000 μg/ml SiO_2 Beimengung konstant. Die mit SiO_2 aufgenommene Eichkurve verläuft dann praktisch parallel zu derjenigen ohne SiO_2 und bewirkt maximale Abweichungen von 3—10 μg ml. In Kulturpflanzen wird die störende Beimengung von 175 μg ml SiO_2 nur in seltenen Fällen (z. B. bei Roggenstroh) erreicht. W. Grütz.

Die physikalischen und chemischen Verfahren zur Bestimmung des Gasgehaltes von Leichtmetallen unterzog H. Kostron[1] einer vergleichenden Prüfung. Das Heißextraktionsverfahren ist zur Zeit das einzige, dessen Ergebnisse hinsichtlich der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit befriedigen. Das Verfahren kommt jedoch wegen des großen apparativen Aufwandes und der Schwierigkeiten des Arbeitens im Hochvakuum für eine allgemeine Anwendung nicht in Frage. Prüfverfahren, die für die Anwendung im Betriebe geeignet sein könnten, beruhen darauf, daß das Entweichen des gelösten Wasserstoffs in Form von Blasen beobachtet und in seinen Bedingungen festgelegt wird. Die Blasenbildung im flüssigen und im festen Metall hängt zweifellos nicht nur vom Gasgehalt des Metalls, sondern auch von anderen Variabeln ab. Es wäre notwendig, diese Betriebsverfahren mit dem Heißextraktionsverfahren zu vergleichen, um zu einer betriebsbrauchbaren Gasbestimmung zu gelangen, die ihrerseits wieder die Voraussetzung dafür ist, daß einwandfreies Erfahrungsmaterial über die Wirkung des Gasgehaltes auf die Eigenschaften der Leichtmetalle gesammelt wird. Wasserstoff ist das einzige Gas, das von flüssigem und festem Aluminium in echter Lösung reversibel aufgenommen wird.
A. Kurtenacker.

Sauerstoffbestimmung in Metallen. In den durch Wasserstoff reduzierbaren, nicht flüchtigen Metallen, z. B. in *Kupfer, Eisen, Zinn, Wolfram, Blei*, kann der Sauerstoff, wie J. Fischer und H. Bechtel[2] in einer Übersicht angeben, durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und Wägung des entstandenen Wassers genau bestimmt werden. In gewissen Fällen ist auch die Bestimmung aus dem Gewichtsverlust möglich, z. B. in Kupfer, wenn Pb und Se abwesend sind und wenn nicht über 800° C erhitzt wird. — Zur *Sauerstoffbestimmung in Blei* verwenden Fischer und Bechtel[2] einen Apparat, der dem von W. A. Baker[3] nachgebildet ist. Die Vorbereitung der Probe erfordert besondere Sorgfalt, u. a. liefert das Abbürsten der Probe mit der Stahlbürste viel zu hohe Sauerstoffwerte. K. Barteld und W. Hofmann[4] erfassen den Wasserdampf bei der Sauerstoffbestimmung in Blei manometrisch. (Bei dem Verfahren von Baker[2] geschieht dies ebenso.) Der verwendete Apparat ist eine Modifikation der von K. W. Krypko, W. Hofmann und H. Hanemann[5] entwickelten Vorrichtung. Der einer Stahlflasche entnommene Wasserstoff tritt nach sehr sorgfältiger Reinigung und Trocknung in das Reaktions-

[1] Metall (Berlin) **6**, 115 (1951). Ver. Aluminiumwerke A. G. u. Ver. Leichtmetallwerke G. m. b. H., Bonn.
[2] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 14 (1952).
[3] Metallurgia (Manchester) **40**, 188 (1949); vgl. diese Z. **133**, 294 (1951).
[4] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 102 (1952).
[5] Z. Metallkunde **36**, 91 (1944).

rohr aus durchsichtigem Quarz ein, in welchem sich die Bleiprobe in einem Schiffchen aus Sintertonerde befindet und das während der Bestimmung auf 700–750° C erhitzt wird. Der entstandene Wasserdampf wird in ein Glasgefäß von bekanntem Volumen geleitet, das durch flüssige Luft gekühlt wird. Nach beendeter Reaktion pumpt man das Gefäß auf Hochvakuum aus, führt es in ein Wasserbad von 70 bis 80° C ein und mißt den Dampfdruck des Wassers am Manometer. Die Einwaagen an Hüttenblei betragen 150–200 g, sie ergeben bei einem Meßvolumen von 100 ml einen Dampfdruck von 10–40 Torr. Die Proben werden aus dem zu untersuchenden Metallbarren als Würfel oder Quader herausgesägt und die Oberfläche wird eben geraspelt[1]. — Für die *Sauerstoffbestimmung in Aluminium* vergleichen J. Fischer und H. Bechtel[2] drei in der Literatur beschriebene Verfahren miteinander, und zwar die Verfahren von P. Urech, R. Sulzberger und E. Schaad[3] (Verflüchtigung des Metalls mit HCl-Gas), O. Werner[4] (Verflüchtigung mit Brom-Methanol) und W. Ehrenberg[5] (Lösen in $CuCl_2$-Lösung). Die Versuche ergaben, daß das HCl-Verfahren viel niedrigere Werte liefert als die beiden anderen Verfahren; z. B. wurden 0,004% O_2 gegenüber 0,025% mit Brom-Methanol und 0,007% mit $CuCl_2$-Lösung erhalten. Bei allen Methoden hängen die Resultate sehr vom Zerkleinerungsgrad der Probe ab, derart, daß das kompakte Metall die niedrigsten, Drehspäne höhere und Sägespäne noch höhere Werte liefern. Die Verfasser sind der Ansicht, daß der Sauerstoff im Aluminium in verschiedenartigen Bindungen vorkommt, die nicht gleich leicht in Reaktion treten. Man kann also nicht sagen, die eine Bestimmungsmethode sei falsch, die andere richtig. — Das Verfahren der Heißextraktion, das hauptsächlich bei Stahl angewendet wird[6], kann auch für Al dienen (man schmelzt hier bei 900° C im Vakuum). Außerdem ist das Verfahren für Molybdän, Kupfer, Eisen-Kobaltlegierungen usw. anwendbar. Mit dem Heißextraktionsapparat können auch Wasserstoff und Stickstoff in Metallen bestimmt werden. Der allgemeinen Einführung des Verfahrens steht der sehr hohe Anschaffungspreis des Apparates im Wege. — *Die Sauerstoffbestimmung im Zink* ist nach Meinung der Verfasser[2] noch nicht befriedigend gelöst. Sie empfehlen, das Zink im Vakuum zu verdampfen. Im Rückstand bleiben neben ZnO alle anderen schwer flüchtigen Bestandteile. Kennt man diese, so kann der ZnO-Gehalt aus der Differenz gerechnet werden. — H. Hartmann, W. Hofmann und K.-H. Schulte-Schrepping[7] stellten ebenfalls Versuche über die *Sauerstoffbestimmung im metallischen Zink* an. Die vom thermodynamischen Standpunkt aus mögliche Reaktion: $2\,ZnO + {}^3/_8 S_8 = 2\,ZnS + SO_2$ (mit jodometrischer Bestimmung des entwickelten Schwefeldioxyds) erwies sich bei der praktischen Durchführung als unbrauchbar. Dagegen führt die Reaktion $ZnO + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2O$ zu sehr guten Resultaten, wenn ein Gemisch von H_2S und H_2 bei 400–500° C über das zu analysierende Zinkoxyd geleitet und das entstandene Wasser zur Wägung gebracht wird. Die Beimengung von Wasserstoff dient dazu, die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs bei der Reaktionstemperatur zurückzudrängen. Neben ZnO anwesendes Zinkmetall wird durch H_2S nur oberflächlich angegriffen. Zur Durchführung der Bestimmung wird der aus dem Kippschen

[1] Weitere Angaben über die Probenahme für die Sauerstoffbestimmung in Blei vgl. J. G. M. Master, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 363 (1952). The Broken Hill Assoc. Smelters Pty. Ltd. [Süd-Australien].

[2] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **5**, 14 (1952).

[3] Chimia [Zürich] **4**, 233 (1950); vgl. diese Z. **134**, 451 (1951/52).

[4] Diese Z. **121**, 385 (1941); Metall (Berlin) **4**, 9 (1950); vgl. diese Z. **132**, 151 (1951).

[5] Diese Z. **91**, 1 (1933).

[6] Vgl. u. a. diese Z. **129**, 425 (1949).

[7] Z. Metallkunde **43**, 350 (1952). Techn. Hochschule Braunschweig.

Apparat entnommene Schwefelwasserstoff zusammen mit dem Wasserstoff durch ein auf 400° C geheiztes, mit Bimssteinstückchen gefülltes Glasrohr geleitet und dadurch von Sauerstoffresten befreit. Das Gasgemisch passiert dann ein mit P_2O_5 und dicht gestopfter Glaswolle gefülltes U-Rohr, wo Wasser und Schwefel zurückgehalten werden, und kommt anschließend in das Reaktionsrohr aus Quarz, das in einem elektrischen Ofen auf etwa 550° C erhitzt wird und in welchem sich die zu untersuchende Probe in einem Schiffchen befindet. Der entwickelte Wasserdampf wird in einem gewogenen P_2O_5-Röhrchen absorbiert. Dahinter befindet sich wie üblich ein Schutzrohr und am Ende ist ein mit Braunstein gefüllter Trockenturm zur Absorption des überschüssigen Schwefelwasserstoffs angeordnet. Vor der Rückwägung des Trockenröhrchens wird es durch vorsichtiges Durchspülen mit trockener Luft beschickt. Versuche mit reinem Zinkoxyd ergaben höchstens 0,2 mg Abweichungen zwischen dem ausgewogenen Wasser und dem theoretischen Wert. In verschiedenen Zinksorten (Einwaagen etwa 100 g) wurden Sauerstoffgehalte in der Größenordnung 0,0005% O_2 festgestellt. A. Kurtenacker.

Mit der Bestimmung von Sauerstoff in Titan beschäftigt sich J. A. Corbett[1]. Das Titanmetall sowie die metallischen Verunreinigungen werden mit Chlor (frei von Kohlenstoffverbindungen, Sauerstoff und Wasser) bei 400° C in flüchtige Chloride übergeführt, der oxydische Rückstand wird analysiert und der Sauerstoffgehalt berechnet. Von den Verunreinigungen des Titans wird Titandioxyd durch freien Kohlenstoff bei 400° C nicht angegriffen, Titannitrid wird zersetzt, ohne daß Titandioxyd in Mitleidenschaft gezogen wird, während die Zersetzung von Titancarbid die Chlorierung von Titandioxyd verursacht. Der Verlust an Titandioxyd durch diese Reaktion hängt von der Carbidmenge ab. Man bestimmt daher den Kohlenstoffgehalt der ursprünglichen Probe (Verbrennung bei 1100° C in reinem Sauerstoff und Messen von CO_2 im Ströhlein-Apparat) und den des Rückstandes wie unten angegeben und berechnet aus der Differenz das Äquivalent an Titandioxyd oder Sauerstoff nach: $TiO_2 + 2\,TiC + 6\,Cl_2 \rightarrow 3\,TiCl_4 + 2\,CO$.

Von einem Stab (10 mm Durchmesser) werden 2—3 g abgeschnitten. (Bei Pulver oder Spänen erhält man zu hohe Werte, bedingt durch die oberflächliche Oxydation und adsorbierte Feuchtigkeit.) Die Probe wird mit Alkohol gespült, getrocknet, gewogen und sofort chloriert. In einer Probe von Spänen wird gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Die trockene Chlorierungsapparatur wird zusammengestellt und der Ofen auf 400° C erhitzt. Nach Abschalten und Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Probe im trockenen Quarzschiffchen in das Reaktionsrohr eingeführt und sofort Chlor durch die Apparatur geleitet (15 l je Stunde). Nach 30 min steigert man die Temperatur langsam auf 300° C, nach weiteren 15 min Wartezeit auf 400° C. Nach ungefähr 2½ Std wird die Heizung abgestellt, aber noch so lange Chlor durchgeleitet, bis wieder Zimmertemperatur erreicht ist. Das Schiffchen mit Rückstand kommt dann in einen Röhrenofen und der Kohlenstoffgehalt wird durch Verbrennen in Sauerstoff bei 1000° C bestimmt. Die Verbrennungsgase werden zur Entfernung von Chlor durch Quecksilber geleitet, das Kohlendioxyd in Bariumhydroxydlösung absorbiert und das ausgefällte Carbonat durch Titration des unverbrauchten Bariumhydroxyds mit Salzsäure gegen Phenolphthalein bestimmt.

Der Inhalt des Schiffchens wird mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Die Schmelze wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, die Lösung wird filtriert, Titan wird in üblicher Art mit Kupferron gefällt und als Titandioxyd ausgewogen. Zu dem Oxydgewicht addiert man die Menge, die äquivalent ist der Differenz zwischen dem Kohlenstoffgehalt des Metalles und dem nach der Chlorierung verbliebenen Kohlenstoff. Der Fehler bei Anwendung

[1] Analyst. (London) **76**, 652 (1951). Baillieu Labor., Univ. Melbourne (Australien).

dieser Methode beträgt + 5% (relativ), als Blindwert werden 0,01% O_2 angenommen. Bei Legierungen mit 5% Sauerstoff ist die Chlorierung nicht mehr vollständig. H. Schmidt.

Die Bestimmung von Eisen, Nickel und Mangan in Legierungen auf Kupferbasis kann nach G. W. C. Milner und H. Groom[1] mit Hilfe bekannter colorimetrischer Methoden in einer einzigen Einwaage wie folgt durchgeführt werden: Man löst 0,5 g Probe in 10 ml Salzsäure (D 1,16) und 25 ml 30%igem Perhydrol, kocht 2—3 min und füllt nach dem Abkühlen auf 250 ml auf. — *Eisenbestimmung.* 10 ml der Stammlösung werden mit reinstem Aluminiumdraht (etwa 8 cm lang, 3 Windungen) versetzt und 2 min im Sieden erhalten. Man filtriert in einen Erlenmeyer-Kolben, wäscht mit kaltem Wasser, kühlt ab, setzt 1 ml 50%ige Citronensäurelösung zu, verdünnt bei Fe-Gehalten unter 1,2% Fe auf 50 ml, bei Gehalten von 1,2—4,5% Fe auf 100 ml und setzt 10 ml Thioglykolsäurereagens zu. [Das Reagens enthält 25 ml 76%ige Thioglykolsäure und 100 ml Ammoniaklösung (0,88) in 500 ml.] Die Extinktion der Lösung wird mit Grünfilter (Ilford 604) gemessen. Nach Korrektur mit dem Blindwert wird der Eisengehalt von einer Eichkurve abgelesen, zu deren Herstellung man spektrographisch reines Eisen unter Zusatz von jeweils 0,5 g Kupfer verwendet. Der Extinktionswert der Probe mit 0% Fe wird von allen anderen Extinktionswerten abgezogen. — *Nickelbestimmung.* Man versetzt 20 ml der Stammlösung mit 20 ml 5%iger KJ-Lösung und filtriert nach 5 min durch ein trockenes Filter. 20 ml des Filtrates werden mit 1 ml konz. Schwefelsäure erwärmt, und durch tropfenweisen Zusatz von HNO_3 (1,42) wird das Jod entfernt. Man verdampft vorsichtig bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen und versetzt nach dem Abkühlen mit 10 ml H_2O, 5 ml 50%iger Ammoniumcitratlösung, 5 ml 0,1 n Jodlösung und 20 ml Dimethylglyoximlösung [1 g in 1000 ml NH_3 (1 : 1)]. Hierauf verdünnt man auf 50 ml und mißt die Extinktion spätestens nach 30 min unter Verwendung von Grünfilter. Nach Zusatz von 2 Tropfen Perhydrol wird erneut die Extinktion gemessen, die Differenz dieser beiden Werte erfährt noch eine Korrektur durch den Blindwert. Es werden 2 Eichkurven für Nickelgehalte bis zu 1,2% und bis zu 5% hergestellt, wobei spektrographisch reines Ni verwendet wird. — *Manganbestimmung.* Man verdampft 25 ml der Stammlösung mit 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Abkühlen setzt man 10 ml Wasser zu und kocht 1 min. Bei Anwesenheit von Blei filtriert man nach 15 min und wäscht mit 5%iger H_2SO_4, bis ein Gesamtvolumen von 20 ml erreicht ist. Bei Abwesenheit von Pb werden 20 ml Wasser zugesetzt. Diese Lösung bzw. das Filtrat versetzt man mit 4 ml Perjodatlösung [20 g Kaliumperjodat werden in 560 ml H_2SO_4 (1 : 3) gelöst, 240 ml Phosphorsäure (1,75) zugesetzt und mit Wasser auf 1000 ml verdünnt] und erhitzt vorsichtig 3—5 min über die Zeit hinaus, in der sich die Permanganatfarbe zu entwickeln beginnt. Man füllt dann auf 50 ml auf und mißt die Extinktion mit Grünfilter. Zur restlichen Lösung gibt man 2 Tropfen einer 2%igen Natriumnitrit-Lösung und mißt auch hier die Extinktion. Die Differenz der beiden Werte ergibt mit Hilfe einer Eichkurve den Prozentgehalt Mangan. Die Eichkurve soll den Bereich von 0—4% umfassen, zur Herstellung wird $KMnO_4$-Standardlösung mit schwefliger Säure reduziert und wie oben beschrieben behandelt. H. Schmidt.

Die Bestimmung kleiner Mengen Molybdän und Wolfram in metallischem Titan wird von H. G. Short[2] colorimetrisch auf Grund der Reaktionen mit *Dithiol*

[1] Metallurgia (Manchester) **44**, 271 (1951). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, u. Bragg Labor., Sheffield.

[2] Analyst. (London) **76**, 710 (1951). National Physical Laboratory.

(4-Methyl-1,2-dimercaptobenzol)[1] in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchgeführt. Die entstehenden Komplexe werden aus der wäßrigen Phase mit Amylacetat extrahiert. Der Molybdänkomplex bildet sich bei Raumtemperatur quantitativ mit $SnCl_2$ als Reduktionsmittel in einer Lösung, die 50% oder weniger konz. Salzsäure enthält. Wolfram reagiert unter diesen Umständen nicht, wenn anwesendes Titan(III)-salz zunächst oxydiert wird. Zur Bestimmung von Wolfram macht man die von Molybdän befreite Lösung sehr stark sauer (80%ig in bezug auf konz. Salzsäure) und erwärmt. Der Überschuß an $SnCl_2$ bildet dann mit Titan(IV)-salz dreiwertiges Titan und dieses leitet die Wolframreaktion ein. — 0,002 bis 0,10% Mo oder W können nach diesem Verfahren bestimmt werden.

Man löst 0,2 g Titanmetall in 10 ml konz. Salzsäure, gibt tropfenweise gesättigte Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Purpurfarbe von Titan(III) gerade verschwindet, kühlt und überspült die Lösung in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben unter Nachwaschen mit kleinen Portionen konz. Salzsäure. Zu der Lösung gibt man das gleiche Volumen Wasser, ferner 5 ml 20%iger Zinn(II)-chloridlösung (in 1 : 1 verdünnter Salzsäure), 10 ml Dithiolreagenslösung (1 g Dithiol in 200 ml Amylacetat) und schüttelt 10—15 min. Die wäßrige Schicht wird wieder in den Erlenmeyer-Kolben abgezogen, die organische Schicht wird mit einigen Millilitern Salzsäure (1 : 1) gewaschen, die Waschflüssigkeit wird mit der Lösung im Kolben vereinigt, die man zur Wolframbestimmung reserviert.

Die Amylacetatlösung im Scheidetrichter bringt man auf etwa 20 ml, wäscht 2mal mit 15 ml Salzsäure (4 : 1), verwirft die Waschlösungen, filtriert die organische Lösung durch ein trockenes Filter in einen Meßzylinder mit Glasstopfen und spült 2mal mit 1—2 ml Amylacetat nach. Nun wird mit Amylacetat auf 25 ml verdünnt, gut durchgemischt und die Absorption in einem Spektrophotometer bei 6900 Å gemessen. Der Gehalt an Molybdän wird aus einer unter gleichen Bedingungen hergestellten Eichkurve abgelesen. — Die zur Wolframbestimmung dienende Lösung versetzt man mit 20 ml konz. Salzsäure und erwärmt bis zum Erscheinen der violetten Farbe von Titan(III). Nach Zusatz von 10 ml Dithiolreagenslösung läßt man 20 min auf einer Heizplatte stehen, kühlt ab und überspült in einen Scheidetrichter. Die wäßrige Schicht wird verworfen, die organische Lösung wird mit Amylacetat auf 20 ml gebracht und 2mal mit 15 ml Salzsäure (4 : 1) ausgewaschen. Die Bestimmung wird genau wie unter Molybdän beschrieben zu Ende geführt, die Absorption jedoch bei 6000 Å gemessen. Der Wolframgehalt ergibt sich aus einer Eichkurve.

Ag, Hg, As, Cu, Cd, Sn, Pb, Bi ergeben mit Dithiol ebenfalls gefärbte Verbindungen, jedoch nur Hg und As reagieren in 1 : 1 verdünnter Salzsäure. Die Quecksilberverbindung ist unlöslich in Amylacetat, die Störung durch As kann vernachlässigt werden, da erst 20 mg As die Farbe von 15 μg Wolfram ergeben.

H. Schmidt.

Zur Bestimmung des Aluminiums in Ferrosilicium und Silicoaluminium empfehlen H. und Suzanne Bozon[2] eine Modifikation der bekannten Verfahren, bei welchen Silicium durch Verflüchtigung als Fluorid, Eisen und andere Schwermetalle durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode und Titan als Kupferronverbindung entfernt werden. Die Aluminiumbestimmung erfolgt dann gewichts- oder maßanalytisch als Oxinat. — *Ferrosilicium.* Man versetzt 1 g Probe in der Platinschale mit 5 m Schwefelsäure (1:1) sowie 30 ml Flußsäure und läßt 30 ml konz. Salpetersäure zutropfen. Nach beendeter Reaktion verdampft man zur

[1] Bagshawe, B.: Analyst **72**, 189 (1947).

[2] Bull. Soc. chim. France **1951**, 926. École Nation. Sup. d'Électrochim. et d'Électrometallurgie de Grenoble.

Trockne, glüht bei 800° C und schmelzt die Oxyde mit Kaliumhydrogensulfat. Die Schmelze wird in 30 ml Schwefelsäure (1:1), 5 ml Salzsäure und 100 ml Wasser gelöst. Man gibt Ammoniak bis zur bleibenden Fällung zu, macht mit 2 ml Schwefelsäure (1:1) wieder schwach sauer, überträgt in eine Quecksilber-Zelle und elektrolysiert mit 5—10 Amp. 1 Std lang bzw. bis zum Verschwinden der Berlinerblaureaktion. Nach dem Abkühlen überträgt man die Elektrolytlösung in einen Glasbecher, fügt 20 ml 6%iger wäßriger Lösung von Kupferron zu, rührt 1 min, setzt 50 ml Äther zu und bringt den Niederschlag durch Bewegen der Flüssigkeit in Lösung. Nach Trennung der Schichten (10 min) läßt man die wäßrige Schicht ab, verdampft den Äther, neutralisiert mit Ammoniak, macht mit 1 ml Salzsäure schwach sauer, erhitzt auf 60—70° C und fügt 5%ige Oxinlösung in n Essigsäure zu (ungefähr 1 ml für 1 mg Al). Dann fügt man 2 n Ammoniumacetatlösung bis zur bleibenden Trübung zu und noch 25 ml im Überschuß. Nach 1—2 Std filtriert man durch einen Glasfiltertiegel, wäscht und bringt nach dem Trocknen zur Wägung oder löst wieder und bestimmt bromatometrisch. — Statt den Titan-Kupferronkomplex samt dem Überschuß an Fällungsmittel mit Äther auszuschütteln, kann man den Niederschlag auch abfiltrieren. Bei der Aluminiumbestimmung im Filtrat stört eine kleine Menge Kupferron nicht. — *Silicoaluminium*. Man behandelt 0,5 g Legierung wie Ferrosilicium. Nach beendeter Elektrolyse verdünnt man auf 500 ml und entnimmt 50 ml für die Fortsetzung der Analyse nach obiger Vorschrift. — In allen Fällen stellt man einen Blindversuch an, da die Salpetersäure des Handels oft Aluminium enthält. A. Kurtenacker.

Für die Bestimmung von metallischem Magnesium in Nickelmetall gibt S. Kitahara[1] ein Verfahren an, das die Erfassung von etwa 0,1% Mg neben eventuell vorhandenem Magnesiumoxyd in Nickel mit für die Praxis ausreichender Genauigkeit zu erfassen gestattet. — Ein Rohr aus dem zu untersuchenden Nickel im Gewicht von etwa 400 mg, 18—19 cm Länge und 1,5 mm äußerem Durchmesser wird im Vakuum durch einen elektrischen Strom von 13 Amp., der das Rohr durchströmt, erhitzt, wobei sich der größte Teil des Magnesiums mit etwas Nickel verflüchtigt, während MgO im Rückstand bleibt. Den verflüchtigten Teil löst man in Salzsäure, verdünnt auf etwa 50 ml, puffert mit Essigsäure-Natriumacetat und fällt Nickel mit Schwefelwasserstoff. Im Filtrat wird Magnesium wie üblich als $MgNH_4PO_4$ gefällt.

Der naheliegende Weg, Magnesium durch Einwirkung von Eisen(III)-chlorid auf das Nickelmetall und Messung des entwickelten Wasserstoffs zu bestimmen, erwies sich als nicht gangbar; die entwickelte Gasmenge ist zu klein und Nickel liefert mit $FeCl_3$-Lösung auch etwas Wasserstoff. A. Kurtenacker.

Die Bestimmung von Schwefel in Metallen, Legierungen, Kohle und Koks durch Verbrennung in einem Lindberg-Hochfrequenzofen liefert nach A. C. Holler und Rosemary Klinkenberg[2] zu niedrige Ergebnisse, wenn die metallischen Teile des Ofens, die mit dem heißen SO_2-Gas in Berührung kommen, nicht durch Silicatmaterial ersetzt werden. Wichtig ist es auch, daß die Probe mit einer Alundumschicht richtig bedeckt wird. Ist die Schicht zu leicht, dann verdampfen größere Mengen von Metalloxyd; ist sie zu schwer, dann verspritzen die geschmolzenen Oxyde. — Der Verbrennungsofen ist abgebildet. Es werden Vorschriften für die Durchführung der Schwefelbestimmung in Eisen-, Kupferlegierungen, Kohle und Koks gegeben. R. Lang.

[1] J. sci. Res. Inst. (Tokyo) **45**, 199 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1696 (1951). Twin City Test. a. Eng. Lab., St. Paul, Minn.

Für die Bestimmung von Öl in Paraffin entwickelte J.-P. Hilfiger[1] eine Schnellmethode, die eine Modifikation des von C. W. Layton[2] angegebenen Verfahrens ist. Dieses beruht darauf, daß das Paraffin aus der Lösung der zu analysierenden Probe in Methyläthylketon bei — 30 bis —40° C ausgefroren wird, worauf man das zu bestimmende Öl aus der klar abgesaugten Lösung ausscheidet, indem man das Methyläthylketon als Bisulfitverbindung fällt. In der Modifikation von Hilfiger ist das Verfahren als Doppelbestimmung in 45 min ausführbar. — Man löst etwa 36 g Paraffin mit 0,5—3% Ölgehalt in 100—102 ml Methyläthylketon durch rasches Erhitzen auf max. 60° C und kühlt darauf im Kältebad (—40° C) unter heftigem Rühren schnell auf —30° C. Mittels einer Glasfritten-Glocke (I G3) saugt man in der Kälte 15—20 ml der Öllösung ab, läßt unter gutem Verschluß auf 20° C erwärmen und pipettiert dann 2mal 5 ml in 2 Zentrifugier-Ampullen (Abb. 1). Auf Zusatz von 20 ml kalt gesättigter, frischer, wäßriger Lösung von Natriumbisulfit wird in den Seitentubus ein Luftstrom 5 min lang eingeleitet. In der so kräftig durchrührten Mischung erscheinen nach 2 min die Kristalle der Bisulfit-Verb. und die Ausscheidung von Öl beginnt. Nach Auffüllen mit destilliertem Wasser bis zum Eintritt von Flüssigkeit in die Capillare und Verschluß des Seitentubus wird 5 min lang zentrifugiert (1000—2000 U/min). Durch Druck auf den Tubus-Stopfen wird das gesamte Öl in die graduierte Capillare gedrückt und das Ölvolumen abgelesen (1 Teilstrich = 0,002 ml). Seitlich abgesetztes Öl wird in die Capillare gebracht und das Zentrifugieren bis zur Vol.-Konstanz des Öls wiederholt.

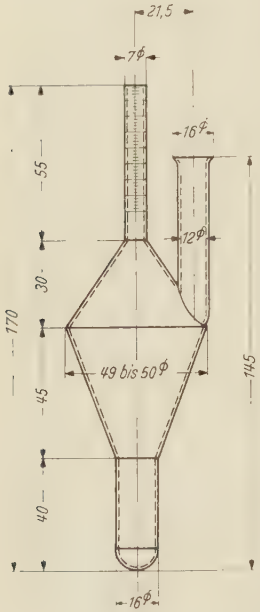


Abb. 1.

Die für den Prozentgehalt an Öl leicht aufzustellende Formel läßt sich bei Einhaltung der obigen Gewichts- und Volumen-Angaben mit ausreichender Genauigkeit auf den Ausdruck: Gew.-% Öl $= 0{,}10 \cdot A$ vereinfachen, wobei A die Anzahl der ölgefüllten Teilstriche der Capillare angibt. Bei höheren Ölgehalten (3—50%) sind die Einwaage und die Berechnung entsprechend zu ändern. Bei unvorsichtigem Arbeiten auftretende Emulsionen werden durch erneutes Zentrifugieren nach Zusatz von Salz gebrochen. Untersucht man rohe (dunkelfarbige) Paraffine, dann scheiden sich die asphaltischen Beimengungen unterhalb des Öls als dunkle Massen aus. G. Peukert.

Zur Mikrobestimmung von Glycerin in Fetten modifizierte R. B. Bradbury[3] das bekannte Jodidverfahren, da er feststellte, daß die Überführung des Glycerins in Isopropyljodid mit Jodwasserstoffsäure allein nicht quantitativ erfolgt. Sie wird dagegen vollständig bei Zugabe von mehr als drei Molen Propionsäure auf 1 Mol Glycerin. Das Fett wird zunächst mit 50%iger Kalilauge verseift. Das Isopropyljodid wird in Brom-Essigsäure aufgefangen und die entstandene Jodsäure jodometrisch bestimmt. — *Reagenzien:* Die Jodwasserstoffsäure (D 1,70) wird mit rotem Phosphor im Stickstoffstrom unter Rückfluß einige Stunden erhitzt und dann in 2 ml-Ampullen ab-

[1] Chim. analytique **33**, 292 (1951). Labor. Pechelbronn der S.A.E.M.

[2] Analyt. Chemistry **22**, 1168 (1950); vgl. diese Z. **133**, 305 (1951).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 114 (1951). Commonwealth Scient. a. Indust. Res. Organization, Melbourne, Australien.

destilliert, die sofort zugeschmolzen werden. — Die Propionsäure wird zur Reinigung in den Äthylester umgesetzt, fraktioniert, hydrolysiert und mit Schwefelsäure aus dem Natriumsalz freigesetzt und wieder fraktioniert (Siedebereich 140 bis 143° C). — *Ausführung:* Die in einem kleinen Wägegläschen eingewogene Substanz wird zur Verseifung mit 5—6 Tropfen der 50%igen Kalilauge im Wärmeschrank 1½ Std lang auf 85° C erhitzt. Es treten keine merkbaren Glycerinverluste ein. Nach dem Abkühlen wirft man das Wägegläschen in den Destillationskolben (Abb. 1) und fügt 5—6 Tropfen Propionsäure sowie 2 ml Jodwasserstoffsäure hinzu. Die Waschflasche beschickt man vorher mit 1 ml eines Gemisches gleicher Volumina 5%iger Cadmiumsulfat- und 5%iger Natriumthiosulfatlösung. Die Vorlage wird mit 10%iger Natriumacetatlösung in Eisessig beschickt, der je Liter 8 ml Brom zugefügt sind. Den Seitenarm des Reaktionskolbens verbindet man mit einem Druckregler nach PREGL, die Vorlage mit einem Aspirator und leitet mit einer Geschwindigkeit von 6—8 ml/min Stickstoff durch die Apparatur. Hierauf beginnt man mit dem Anheizen des Luftbades, bis in 15 min der Siedepunkt erreicht ist.

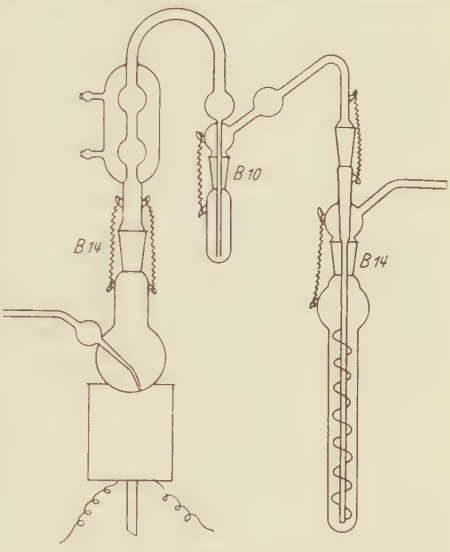


Abb. 1.
Apparat zur Glycerinbestimmung nach BRADBURY.

Nach 2 Std schaltet man die Vorlage ab und spült den Inhalt in 10 ml einer 20%igen wäßrigen Natriumacetatlösung. Nach einigen Minuten entfernt man den Bromüberschuß mit Ameisensäure und fügt Kaliumjodid und Schwefelsäure zu. Das freigewordene Jod wird mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung mit Stärke als Indicator titriert. 1 ml 0,02 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,3070 mg Glycerin. Bei einem Blindversuch mit den Reagenzien sollen nicht mehr als 0,05 ml 0,02 n $Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht werden. H. FREYTAG.

Natriumoleat in verdünnter wäßriger Lösung ($< 10^{-3}$ m) bestimmen J. GLAZER und T. D. SMITH[1] nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich entweder durch Titration mit einem kationaktiven Netzmittel, wobei die gleichmäßige Verteilung von Methylenblau auf die wäßrige und eine Chloroformschicht den Endpunkt anzeigt, oder mit Hilfe der LANGMUIRschen Oberflächenwaage.

1. Die Oleatlösung wird, falls ihr p_H-Wert unter 10 liegt, mit Natronlauge auf p_H 10 gebracht, um ausreichende Ionisation der Fettsäure zu bewirken. In einen 50 ml-Schüttelzylinder füllt man 10 ml $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ m Cetyltrimethylammoniumbromidlösung und 10 ml Chloroform. Hierzu läßt man unter häufigem Schütteln die Oleatlösung aus einer Bürette zufließen. Gegen Ende der Titration wird die entstehende Emulsion stabiler. Man fügt dann 0,2 ml einer 0,05%igen wäßrigen Methylenblaulösung hinzu und titriert schnell zu Ende, weil der Farbstoff im Chloroform sich in Berührung mit der alkalischen Lösung in kaum 1 min zersetzt. Wenn das Methylenblau in der wäßrigen und das in der Chloroformschicht gleiche

[1] Nature (London) **169**, 497 (1952). Univ. Cambridge.

Farbstärke besitzen, ist die Titration beendet. Man eicht die Methode, die auch auf andere Fettsäureseifen anwendbar ist, mit Natriumoleatlösungen von bekanntem Gehalt.

2. Mit einer Mikrometerspritze sprüht man ein gemessenes Volum der Seifenlösung auf eine kontinuierlich schreibende Oberflächenwaage[1] mit 25%iger Ammoniumsulfatlösung, die in bezug auf Schwefelsäure 0,01 normal ist. Durch Ausmessen der Fläche beim Zerplatzen der entstandenen monomolekularen Ölsäureschicht kann man die Konzentration der Oleatlösung bestimmen. Beide Methoden geben auf ± 1% genaue Werte. Ca und Cu stören die Bestimmung. F. Neumann.

Die Bestimmung des Linamarins im Leinsamen durch fermentative Abspaltung und quantitative Bestimmung von Blausäure untersucht M. Lüdtke[2] genauer. Bei der üblichen 2—16stündigen Fermentierung in Wasser von verschiedener Temperatur mit nachfolgender Wasserdampfdestillation der Blausäure erhält man schwankende und schlecht reproduzierbare Werte. Zuverlässig wird die Bestimmung, wenn man in Citratpufferlösung von p_H 6 bei 40° C 3 Std lang fermentieren läßt und danach die Blausäure nicht mit Wasserdampf, sondern mit einem Stickstoffstrom bei nur 80° C übertreibt, weil dann das in den Leinsamen enthaltene und die Zerlegung des Glucosids bewirkende Enzym Linase auch noch während der Destillation aktiv bleibt und dadurch quantitative HCN-Abspaltung in einem Arbeitsgang ermöglicht. — *Ausführung:* 2 g zermahlener Leinsamen werden in 48 ml Citratpufferlösung (21 g Citronensäure + 8 g NaOH in Wasser zu 1 l auflösen und davon 30 ml mit 18 ml 0,1 n-Natronlauge vermischen) 3 Std bei 40° C sich selbst überlassen. Danach treibt man die freigewordene Blausäure während 3 Std bei 80° C durch einen Stickstoffstrom von 13 l/h in eine Vorlage mit 30 ml 0,1 n-Natronlauge über. Zur HCN-Bestimmung nach Liebig-Denigès fügt man 1 ml 10%iges Ammoniakwasser und 1 ml 2%ige Kaliumjodidlösung hinzu und titriert mit 0,01 n Silbernitratlösung. Einen geringen Blindwert bis zum Auftreten der ersten bemerkbaren Trübung bestimmt man nebenher. 1 ml 0,01 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,5405 mg HCN. 1 mg HCN entsteht aus 9,147 mg Linamarin. F. Neumann.

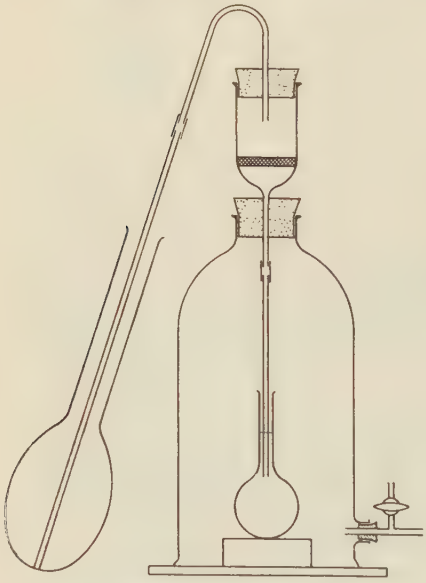


Abb. 1. Apparat zur Filtration im Vakuum.

Zur Bestimmung von Eisen in Melasse wird von L. Sattler und F. W. Zerban[3] die α-α′-Dipyridyl-Methode empfohlen. — *Arbeitsweise:* In einem 800 ml-Kjeldahl-Kolben werden 5 g Melasse mit 5 ml H_2SO_4 und 10 ml HNO_3 (beide eisenfrei) vorsichtig bis zum Verkohlen erhitzt. Man läßt abkühlen und gibt in

[1] Glazer u. Alexander, Trans. Farad. Soc. **47**, 401 (1951).

[2] Biochem. Z. **322**, 310 (1952). Max-Planck-Inst. f. Bastfaserforschung, Niedermarsberg, Westfalen.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 499 (1952). New York Sug. Trade Labor., New York, N. Y.

Portionen zu 2 ml insgesamt weitere 35 ml HNO_3 zu und erhitzt jeweils bis zum Auftreten der braunen NO_2-Dämpfe. Zum Schluß wird bis zum Auftreten der Schwefelsäurenebel erhitzt und nach dem Abkühlen mit 25 ml dest. Wasser verdünnt. Man läßt über Nacht stehen und filtriert im Vakuum (Abb. 1, S. 316). 20 ml des aufgefüllten Filtrates pipettiert man in einen 50 ml-Meßzylinder und gibt 2 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zu sowie nach einigen Minuten 4 ml einer wäßrigen Lösung von 0,1 g α-α'-Dipyridyl in 100 ml sowie 19 ml eines 2 molaren Acetatpuffers (272 g $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ in 1 l H_2O gelöst). Der p_H-Wert der bis zur Marke aufgefüllten Lösung soll zwischen 3,5—4,5 liegen. Nach dem Verdünnen von 20 ml auf 100 ml wird in einer 5 cm-Zelle bei 510 mμ photometriert.

J. Koch.

Gemische von Eugenol und Isoeugenol können nach Versuchen von V. C. Vespe und D. F. Boltz[1] auf Grund der Messung der Ultraviolett-Absorption analysiert werden. Eugenol hat ein Absorptionsmaximum bei 279 mμ und das Beersche Gesetz ist bei den Wellenlängen 254 und 282 mμ für Konzentrationen von 0 bis 60 μg/ml erfüllt. Isoeugenol hat ein Absorptionsmaximum bei 256 mμ. Das Beersche Gesetz gilt bei den Wellenlängen 254 und 282 mμ im Bereich 0 und 15 μg/ml. Die Absorptionen der beiden Stoffe beeinflussen sich am wenigsten bei den Wellenlängen 254 und 282 mμ, bei welchen die Verhältnisse molare Eugenol-Absorption zu molarer Isoeugenol-Absorption ein Minimum bzw. Maximum besitzen. Aus den Messungen bei diesen Wellenlängen und den an reinen Lösungen festgestellten Absorptions-Kennziffern können die Gehalte an Eugenol und Isoeugenol in bekannter Art berechnet werden, da in den Mischungen Additivität in der Absorption besteht. Die Bestimmungen gelingen bei den Mengenverhältnissen Eugenol zu Isoeugenol = 0,5 bis 50, wenn die molare Eugenol-Konzentration 10^{-4} bis 10^{-5} beträgt.

H. Pohl.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium im menschlichen Serum arbeitete H. W. Spier[2] Verfahren aus, die das gemeinsame haben, daß die zunächst abgeschiedenen Niederschläge (Calciumoxalat, Magensiumoxinat, Natriumzinkuranylacetat, Kaliumkobalt(III)-nitrit) zur Endbestimmung mit Cer(IV)-salzlösung titriert werden. Die cerimetrische Oxalatbestimmung verläuft, wie bekannt, stöchiometrisch, sie ist genau und dient zur Titerstellung der Cer(IV)-salzlösungen. Die cerimetrische Magnesiumoxinatbestimmung wurde zuerst von J. P. Nielsen[3] empfohlen. In heißer perchlorsaurer Lösung wird das Oxychinolin durch Ammonium-cer(IV)-nitrat weitgehend oxydiert, derart, daß nach Spier unter den unten angegebenen Bedingungen je g-Atom Mg 64 Oxydationsäquivalente verbraucht werden (Nielsen fand einen unwesentlich niedrigeren Wert). Es ist nicht bekannt, zu welchen Produkten das Oxychinolin dabei oxydiert wird, die Werte sind aber gut reproduzierbar. Uran(VI) im Natriumzinkuranylacetat wird durch metallisches Cadmium zu Uran(IV) reduziert und dann titriert. Für die Nitrittitration in Kaliumkobalt(III)-nitrit löst Spier den Niederschlag in Perchlorsäure und oxydiert das entstandene Nitrosylperchlorat mit überschüssiger Cer(IV)-Lösung. Die Berechnung erfolgt mit einem empirischen Faktor, der konzentrationsabhängig ist.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 664 (1952). Wayne Univ., Detroit, Mich.

[2] Klin. Wschr. **29**, 85, 224 (1951). Univ.-Hautklinik Hamburg.

[3] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **11**, 649 (1939).

Ausführung: Man versetzt 4,0 nichthämolytisches Serum mit dem dreifachen Volumen 1%iger Trichloressigsäure, fügt nach 10 min 4 ml 15%ige Trichloressigsäure zu und filtriert nach weiteren 15 min. — *Calciumbestimmung.* Je 5 ml des Filtrates (= 1 ml Serum) werden in Zentrifugierröhrchen mit 1 ml gepufferter Oxalatlösung (3 g Ammoniumoxalat, 10 g Natriumacetat, 45 ml 4 n NH_4OH, Wasser auf 100 ml, p_H 4,8—6,0) versetzt. Man zentrifugiert nach 12stündigem Stehen, stellt die überstehende Lösung für die Mg-Bestimmung beiseite, wäscht den Niederschlag 3mal mit je etwa 2,5 ml Waschflüssigkeit (30 ml Alkohol, 10 ml 25%ige NH_3-Lösung, Wasser auf 100 ml, die ganze Flüssigkeit mit frisch gefälltem Calciumoxalat gesättigt), trocknet bei 100° C, erwärmt mit 3 ml 0,005 n Cer(IV)-sulfatlösung in 2 n Schwefelsäure und titriert mit 0,005 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung in 2 n Schwefelsäure und Ferroin als Indicator zurück. Der Wirkungswert der Fe^{II}-Lösung wird gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen gegen die Cer(IV)-Lösung festgestellt. Fehlerbreite ± 2%. — *Magnesiumbestimmung.* 5,4 ml des von Calcium befreiten Filtrates (= 0,9 ml Serum) werden mit 2 ml Puffer (4,5 g NH_4Cl + 40 ml 25% NH_3-Lösung + Wasser auf 200 ml) im Wasserbad auf 46—48° C erwärmt, mit 0,4 ml 2%iger Oxinlösung in Tetrahydrofuran versetzt, und 15 min in dem Wasserbad stehen gelassen, das dann auf 75—78° C erwärmt wird. Nach weiteren 15 min zentrifugiert man heiß, wäscht 3mal mit je 2,5 ml Waschflüssigkeit (5 ml 25%ige NH_3-Lösung, Tetrahydrofuran auf 100 ml, mit Mg-Oxinat gesättigt), trocknet 30—60 min bei 100° C, löst den Niederschlag, der rein gelb sein muß, in 5 ml 0,025 n Ammonium-Cer(IV)-nitratlösung (sulfatfrei) in 2 n Perchlorsäure, beläßt 25 min (± 2 min) im kochenden Wasserbad, kühlt mit Wasser und titriert den mindestens 30% betragenden Cer(IV)-Überschuß mit 0,01 n Eisen(II)-Lösung zurück. 1 ml 0,01 n Eisen(II)-Lösung entspricht 3,805 µg Mg. — *Natriumbestimmung.* 0,5 ml enteiweißtes Serumfiltrat (= 0,1 ml Serum) wird mit 5 ml Zinkuranylacetatlösung nach Weinbach gefällt. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Filterstäbchen abgesaugt. Man wäscht dann 2mal mit Alkohol, 2mal mit Äther (beide mit Natriumzinkuranylacetat gesättigt) und löst in 10 ml 2 n Schwefelsäure. 5 ml dieser Lösung behandelt man unter Erwärmen mit Cadmiumschwamm (aus $CdSO_4$-Lösung und Zn-Draht hergestellt) bis zur Lösung des Cadmiums, versetzt mit 6 ml 0,025 n Cer(IV)-ammoniumnitratlösung und titriert mit 0,01 n Eisen(II)-Lösung zurück. — *Kaliumbestimmung*[1]*:* Man versetzt 1,0 ml Serum (hämoglobinfrei) tropfenweise mit Natriumkobaltnitritlösung nach Kramer-Tisdall, zentrifugiert nach 2 Std, wäscht je 2 mal mit 1:1 verdünntem Reagens, mit 30%igem und dann mit 80%igem Alkohol, befreit im Trockenschrank vom Alkohol, löst nach dem Erkalten in 0,5 ml 70—80%iger Perchlorsäure, versetzt die Lösung mit 7 ml 0,01 n Ammonium-cer(IV)-nitratlösung in 2 n $HClO_4$ und titriert mit 0,01 n Eisen(II)-Lösung zurück. Der Umrechnungsfaktor von der Eisenlösung auf Kalium beträgt je nach Kaliumgehalt (21,6—30,0 mg% K) 6,0—6,30 In den Originalarbeiten ist eine Umrechnungstabelle enthalten. A. Kurtenacker.

Für die Bestimmung des Harnzuckers empfiehlt E. Tschirch[2] ein Verfahren, das auf der Reduktion von alkalischer Kupferlösung und jodometrischer Rücktitration des Kupfer(II)-Überschusses beruht. An Stelle der üblichen Fehlingschen Lösung verwendet der Verfasser eine mit *Triäthanolamin* als Komplexbildner angesetzte *Kupferlösung*, die sich durch besondere Haltbarkeit auszeichnet. Die Lösung enthält 35,0 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 200,0 g Triäthanolamin und 50 g NaOH im Liter. Zur Feststellung des Wirkungswertes versetzt man in einem 50 ml-Erlenmeyerkolben 2 ml der Kupferlösung mit 3 ml Wasser, erhitzt, hält genau 2 min im gleichmäßigen

[1] Vgl. auch H. W. Spier, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **285**, 146 (1950).
[2] Pharmazie **5**, 524 (1950). Med.-chem. Labor. d. Kreis-Poliklin. Falkensee.

Sieden, kühlt, säuert mit 2 ml 12,5%iger Salzsäure an, versetzt mit 2 ml 2%iger KJ-Lösung und 1 ml 6%iger KSCN-Lösung und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Stärke als Indicator). — *Harnzuckerbestimmung.* Man beschickt das 50 ml-Erlenmeyerkölbchen (siehe oben) mit 2 ml der alkalischen Kupferlösung, 1 ml Harn (verdünnt), 2 ml Wasser, erhitzt, hält 2 min im Sieden, kühlt und verfährt weiter wie oben. Der Harn wird im allgemeinen nicht unverdünnt angewendet, sondern je nach der Dichte mehr oder weniger mit Wasser gemischt (im Verhältnis 1:2 bei $D < 1{,}025$, bis 1:10 bei $D > 1{,}035$; eine ausführliche Verdünnungstabelle ist im Original enthalten.) Der Umrechnungsfaktor von Thiosulfatlösung auf Glucose stimmt mit dem theoretischen Faktor nicht überein, außerdem nimmt der Glucosetiter mit steigendem Thiosulfatverbrauch etwas ab. Man kann mit einem Mittelwert von 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 4,4 mg Glucose rechnen, der für die meisten Zwecke genügend genaue Werte liefert. — Für genauere Bestimmungen wird der Harn vorgereinigt, indem man 25 ml Harn mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert, 5 ml 10%ige Bleiacetatlösung, dann 10 ml 7,5%ige Na_2HPO_4-Lösung zugibt, nach einigem Stehen mit Wasser auf 50 ml auffüllt, filtriert und 1 ml des Filtrates für die Zuckerbestimmung verwendet. A. KURTENACKER.

Den Nachweis von Hexose-Phosphorsäureestern in biologischem Material führen J. DULBERG, W. G. ROESSLER, T. H. SANDERS und C. R. BREWER[1] auf folgende Weise: Die nach der Methode von UMBREIT u. a.[2] dargestellten Bariumsalze der Ester werden mit n Salzsäure hydrolysiert und die freien Hexosen nach der Entfernung störender Ionen papierchromatographisch identifiziert.

Die Dauer der Hydrolyse beträgt für Fructose-1,6-diphosphat und Fructose-6-phosphat 3 Wochen bei 42° C; für Glucose-6-phosphat 3 Std bei 100° C und für Glucose-1-phosphat 9 min bei 100° C. Die Hydrolysenflüssigkeit wird, nachdem Barium mit n Schwefelsäure und die Anionen mit einem Anionenaustauscher entfernt worden sind, eingeengt und dann nach der Arbeitsweise von S. M. PARTRIDGE und R. G. WESTALL[3] papierchromatographisch untersucht. Als Lösungsmittel dient wassergesättigtes Phenol, als Reagens für Fructose Naphthoresorcin[3], für Glucose Anilinbiphthalat[4]. H. SPERLICH.

Zur quantitativen Bestimmung von Diäthylbarbitursäure in Blut und Harn fügen A. GIOTTI und E. W. MAYNERT[5] zu 1,5 ml Plasma oder Harn in einem Scheidetrichter 1 ml einer 1,5 m Phosphatpufferlösung ($p_H = 5{,}7$) und so viel Wasser, daß die wäßrige Phase 7 ml umfaßt. Dann wird mit sorgfältig gereinigtem Äther (Destillation, Behandeln mit NaOH, HCl und Wasser) kräftig 30 min lang durchgerührt. Nach Ablassen der wäßrigen Schicht wird zu der ätherischen im Scheidetrichter direkt 0,5 g Aktiv-Kohle (Merck) zugegeben und mit dieser 10—15 min geschüttelt. Dieser Äther wird durch ein WHATMAN-Filter Nr. 12 in einen zweiten Scheidetrichter filtriert. Die wäßrige Lösung im ersten Trichter wird erneut mit Äther und der Äther dann mit Aktiv-Kohle behandelt. Die filtrierte ätherische Schicht wird mit dem zuerst erhaltenen Äther vereinigt. Man fügt dann 15 ml 0,5 n NaOH-Lösung zu, schüttelt kräftig und mißt nach dem Absitzen sofort im Spektrometer im Wellenlängenbereich 225—230 mμ gegen Wasser. Bei Zusatzversuchen von 5 μg/ml Veronal wurden 98 $\pm$ 3% wiedergefunden. E. BAERTICH.

---

[1] J. biol. Chemistry **194**, 199 (1952). Biological Lab., Camp Dehtrick, Frederick, Maryland.

[2] W. W. UMBREIT, R. H. BURNS und J. F. STAUFFER: „Manometric techniques and related methods for the study of tissue metabolism", Minneapolis, 185 (1945).

[3] Biochem. J. **42**, 238 (1948).

[4] S. M. PARTRIDGE: Nature (London) **164**, 443 (1949).

[5] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **27**, 347 (1951). Univ. Florenz und New York.

Über eine Bestimmung von Kreatin, Kreatinin und chromogener Substanz in Blut, Plasma und roten Blutkörperchen mittels chemischer Methoden berichtet LEDA M. DARNET[1]. Hierbei wurden Kreatin und Kreatinin an einer Säule aus Tierkohle (Höhe 5 cm ∅ 15 mm) adsorbiert, mit Pyridin eluiert und nach der Reaktion von SAKAGUCHI bestimmt; der nicht adsorbierte Farbstoff wird nach JAFFÉS Reaktion festgestellt. Als Testversuche werden zunächst reine Lösungen von Kreatin und Kreatinin, die 10 μg pro ml Substanz enthalten, angesetzt. Kreatinin wird in 0,1 n HCl und Kreatin in Wasser gelöst. Nach Waschen der Adsorptionsröhre mit 10 ml Wasser wird die Lösung, die Kreatin und Kreatinin enthält, ohne Druck durch die Röhre gegossen und gleichmäßig verteilen gelassen, worauf man mit 20 ml Wasser alle mechanischen und ungelösten Substanzteile aus der Röhre herausspült. Dann gibt man 20 ml einer 2%igen wäßrigen Pyridinlösung durch die Röhre, wäscht erneut mit 20 ml Wasser, macht die aus der Röhre austretende Lösung mit 10%iger Natronlauge schwach alkalisch und dampft auf dem Wasserbad bis auf etwa 5 ml ein. In dieser Lösung führt man die Reaktion nach SAKAGUCHI nach der Arbeitsvorschrift von RIEGERT[2] durch und colorimetriert. — *Zur Bestimmung im Blut* wird dieses zentrifugiert, das Plasma abgezogen. Die im Röhrchen befindlichen roten Blutkörperchen werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die Proteine mit Pikrinsäure gefällt und erneut zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und die überschüssige Pikrinsäure in kleinen Dosen mit Äther extrahiert. Die zurückbleibende wäßrige Schicht wird mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert (Lackmuspapier), durch die Adsorptionssäule laufen gelassen usw., wie dies oben bei den Eichsubstanzen Kreatin und Kreatinin angegeben ist. Man erhält hier eine Mischung von Kreatinin und färbender Substanz, die in bekannter Weise nach FOLIN und WU aufgearbeitet wird. Die gefundenen Werte stimmen für Blut und Plasma mit den von ALLINSON[3] angegebenen Zahlen gut überein. Bei roten Blutkörperchen wurden pro 100 ml 0,98 mg Farbsubstanz, 0,59 mg gefärbtes Kreatinin und 3,07 mg Kreatin erhalten. Für Plasma lagen die Werte bei 0,19 mg Farbsubstanz, 0,87 mg gefärbtes Kreatinin und 0,40 mg Kreatin. Die Farbsubstanz gab weder die Reaktion nach SAKAGUCHI noch eine solche mit 3,5-Dinitro-benzoesaurem Natrium; sie wurde teilweise durch das Reagens nach LLOYD adsorbiert.

E. BAERTICH.

Zur Eliminierung störender chromogener Verunreinigungen bei der 17-Ketosteroidbestimmung wurde von ZIMMERMANN[4] ein Extraktionsverfahren mit Äther angegeben und ein Rechenverfahren vorgeschlagen, um diese Störung ausschalten zu können. Von A. RUPPERT[5] werden diese Angaben einer Kritik unterzogen. Er schlägt selbst ein neues Verfahren vor, bei welchem nach Zusatz von Dinitrobenzol und Kalilauge durch Zusatz von 2 ml Äther und Na_2SO_4 sicc. eine Trennung von der wäßrigen Phase erzielt wird. Man erhält eine alkoholisch-ätherische Phase, die sich besser colorimetrieren läßt und ein Absorptionsmaximum bei 500 mμ zeigt. Bezogen auf eine Androsteron-Eichkurve findet man nach diesen Verfahren rund 10% weniger als nach dem Original-ZIMMERMANN-Verfahren.

K. HINSBERG.

[1] An. Asoc. quím. Argent. **38**, 345 (1950). Facultad de Ciencas Exact., Fis. y Natur., Buenos Aires.

[2] C. R. Séances Soc. Biol., **132**, 535 (1939).

[3] J. biol. Chemistry **157**, 169 (1945).

[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **233**, 257 (1935); **245**, 47 (1936).

[5] Z. ges. exp. Med. **119**, 229 (1952). Medizin. Univ.-Klinik Würzburg.